

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Daniel ROUSSELET

Licencié ès Sciences Physiques

1^{re} THÈSE. — INTERACTION ENTRE $\text{Cl}_2\text{O}_7\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$
PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES PERCHLORATES SIMPLES ET DOUBLES
D'OXONIUM ET DE NITRYLE

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 14 décembre 1968 devant la commission d'examen

JURY : MM. J. SALVINIEN

Président

A. POTIER

G. TOURNÉ

P. HAGENMULLER (Bordeaux)

R. COHEN-ADAD (Lyon)

}
}
}

Examineurs

Invités



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551917_0001

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Daniel ROUSSELET

Licencié ès Sciences Physiques

1^{re} THÈSE. — INTERACTION ENTRE $\text{Cl}_2\text{O}_7\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$
PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES PERCHLORATES SIMPLES ET DOUBLES
D'OXONIUM ET DE NITRYLE

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 14 décembre 1968 devant la commission d'examen

JURY : MM. J. SALVINIEN

Président

A. POTIER

G. TOURNÉ

P. HAGENMULLER (Bordeaux)

R. COHEN-ADAD (Lyon)

}
Examineurs

}
Invités

Doyen A. CASADEVALL

Délégué au Conseil de l'Université

Premier Assesseur Ch. SAUVAGE

Délégué au Conseil de l'Université

Deuxième Assesseur P. DUMONTET

Directeur du Collège Scientifique Universitaire

de Perpignan J. RABINOVITCH

Directeur de l'I.P.E.S. M. MAURIN

Chef des Services Administratifs E. SIAU

Doyen honoraire : P. MATHIAS

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULA
M. CASTERAS	G. DENISOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET

Professeurs titulaires :

M. M. MOUSSERON	Chimie Organique
M. L. EMBERGER	Botanique
M. J.P. ROIG	Physique
M. P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Mle O. TUZET	Zoologie
Mle G. CAUQUIL	Chimie Organique
M. G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M. J. SALVINIEN	Chimie Physique
Mle A.M. VERGNOUX	Physique
M. J. AVIAS	Géologie
M. P. VIELES	Chimie
M. J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U. P.)
M. E. KAHANE	Chimie Biologique
M. J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M. B. CHARLES	Mathématiques Pures
M. J. MOTTE	Biologie Végétale
M. R. JOUTY	Physique
M. P. DUMONTET	Physique
M. R. LEGENDRE	Zoologie
M. I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M. A. CASADEVALL	Chimie Organique
M. B. PISTOULET	Physique
M. Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M. J. ROBIN	Physique
M. A. POTIER	Laboratoire des Acides Minéraux

M. R.	LAFONT	Physique
M. R.	JACQUIER	Chimie
M. J.	FALGUEIRETTES	Minéralogie
M. J.	REGNIER	Chimie
Mme J.	CHARLES	Mathématiques
M. P.	CAILLON	Physique
M. J.	ROUZAUD	Chimie
M. Ch.	SAUVAGE	Botanique
M. H.	CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
Mme G.	VERNET	Biologie Animale
M. L.	CECCHI	Physique
M. H.	ANDRILLAT	Astronomie
M. M.	SAVELLI	Physique
M. M.	MATTAUER	Géologie
M. L.	EUZET	Zoologie (C.S.U. P.)
M. C.	DELOUPY	Physique
M. L.	GRAMBAST	Botanique

Professeurs sans chaire :

Mme M.L. de	POUCQUES	Botanique (C.S.U. P.)
M. P.	MURAOUR	Géophysique Appliquée
M. G.	TOURNE	Chimie
M. J.	REMY	Géologie
M. P.	DEMANGEON	Géologie
M. A.	BONNET	Botanique
Mme S.	ROBIN	Physique
Mme Ch.	DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U. P.)
M. E.	GROUBERT	Physique
Mme H.	GUASTALLA	Biologie Physico-chimique
M. G.	LAMATY	Chimie
M. F.	PROUST	Géologie
Mle A.	BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U. P.)
M. A.	BASSOMPIERRE	Physique
M. R.	MARTY	Psychophysiologie

M. M.	MAURIN	Chimie
M. N.	ROBY	Mathématiques
Mme N.	PARIS	Physiologie Végétale

Professeurs Associés :

M. E.	AKUTOWICZ	Mathématiques
M. A.	MICALI	Mathématiques
M. C.	VAGO	Biologie Animale
M. K.	KOHLER	Biochimie

Maîtres de Conférences :

M. R.	GAUFRES	Chimie
M. J.J.	SOULIER	Chimie (C.S.U. P.)
M. J.	PARIS	Zoologie
M. P.	MOLINO	Mathématiques
M. G.	BOUGNOT	Physique
M. Y.	GUITTON	Physiologie Végétale (C.S.U. P.)
M. F.	BOMBRE	Physique (C.S.U. P.)
M. C.	PUISSEGUR	Biologie Animale (C.S.U. P.)
M. P.	VIALLET	Chimie (C.S.U. P.)
M. L.	THALER	Géologie
M. J.	LEGRAND	Physiologie Animale
M. M.	ROUZEYRE	Physique
M. P.	SABATIER	Mathématiques
M. Ch.	CASTAING	Mathématiques (C.S.U. P.)

Chargés d'Enseignement :

M. M.	LEFRANC	Mathématiques
M. A.	STURER	Mathématiques
M. C.	BENZAKEN	Mathématiques
Mle Ch.	BARBANCE	Mathématiques (C.S.U. P.)

A MES MAÎTRES

Monsieur le Professeur A. POTIER

Madame J. POTIER, Maître de Recherches

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Ce travail a été effectué au laboratoire des Acides Minéraux de la Faculté des Sciences de Montpellier. Je voudrais pouvoir exprimer ici toute ma profonde reconnaissance à mes maîtres, Monsieur le Professeur POTIER et Madame POTIER, Maître de Recherches, pour leur constante et indulgente sollicitude.

Que Monsieur le Professeur SALVINIEN trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Que Monsieur le Professeur HAGENMULLER, qui a accepté de juger ce travail, trouve ici l'expression de mes respectueux remerciements pour l'intérêt qu'il a apporté à l'évolution de mes recherches.

Je tiens à assurer Monsieur le Professeur COHEN-ADAD, mon parrain auprès du C.N.R.S., de ma reconnaissance pour sa bienveillante attention et ses encouragements.

Je remercie Monsieur le Professeur TOURNE qui a bien voulu juger ce travail.

Je remercie le C.N.R.S. pour l'aide matérielle qu'il m'a allouée.

Tous mes camarades du laboratoire et plus particulièrement M. BLACHERE, ainsi que Madame H. VALERO et Mademoiselle A. DUCHENE, ont aidé à la réalisation de ce travail.

Le laboratoire des Acides Minéraux doit sa reconnaissance à la D.R.M.E. qui a subventionné une partie de cette étude et au Colonel DUFFET pour l'intérêt qu'il y a porté.

INTERACTION ENTRE $\text{Cl}_2\text{O}_7\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$
PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES PERCHLORATES SIMPLES ET DOUBLES
D'OXONIUM ET DE NITRYLE

par Daniel ROUSSELET

(Laboratoire des Acides Minéraux, Associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences, Place Bataillon, Montpellier).

INTRODUCTION

Le perchlorate de nitryle a été préparé pour la première fois par GORDON et SPINKS (1) en 1940 par action du dioxyde de chlore sur l'air ozonisé suivant la réaction :



qu'il vaut peut-être mieux écrire :



Ces auteurs ont proposé deux structures, l'une covalente, l'autre ionique. C'est la seconde (perchlorate de nitryle $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$), qui s'est révélée exacte à la suite des travaux de GODDARD, HUGHES et INGOLD (2) sur les sels de nitryle, des spectres Raman de MILLEN (3) et de l'étude de diffraction de rayons X de COX, JEFFREY et TRUTER (4) puis de TRUTER, CRUICKSHANK et JEFFREY (5).

C'est une excellente entité nitrante et aussi un très bon comburant quoique relativement stable à température ambiante.

Sa préparation peut être envisagée par diverses méthodes dont la plupart correspondent à des opérations dans le diagramme ternaire $\text{Cl}_2\text{O}_7\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ et il est relativement étonnant que l'étude systématique de ce dernier n'ait pas été entreprise avant que n'ait commencé le présent travail (1963).

Deux études antérieures fragmentaires de ce diagramme ont cependant été faites implicitement : l'une est due à HANTZSCH et BERGER (6)(7), l'autre à GODDARD, HUGHES et INGOLD (2) déjà cités, qui se sont surtout attachés à réfuter le travail de leurs prédécesseurs.

En bref, HANTZSCH avait écrit qu'un mélange d'une mole d'acide perchlorique pour une mole d'acide nitrique donne le composé défini A (fig.1) qu'il écrit $[\text{H}_2\text{NO}_3^+]\text{ClO}_4^-$ et appelle perchlorate de nitracidium et qu'un mélange de deux

moles d'acide perchlorique et d'une mole d'acide nitrique donne le composé B, $[H_3NO_2^{2+}][ClO_4^-]_2$ qu'il appelle perchlorate d'hydronitracidium.

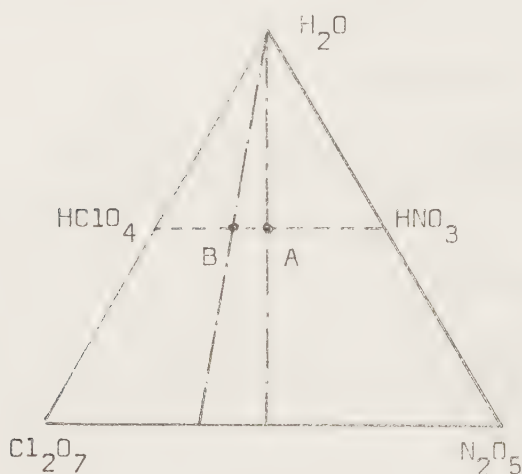


Fig. 1

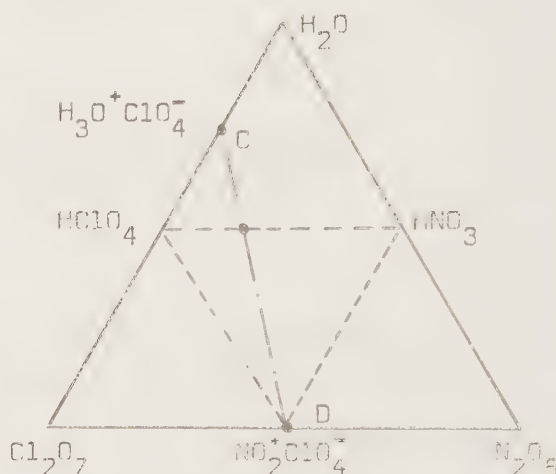


Fig. 2

GODDARD et coll. en neuf expériences portant sur des mélanges HNO_3-HClO_4 , $HClO_4-N_2O_5$, $HClO_4-HNO_3-N_2O_5$ ont pensé avoir montré que ces composés n'existaient pas. Il apparaît en fait que tous les produits globaux obtenus, sont situés sur la droite CD qui joint le perchlorate d'oxonium au perchlorate de nitryle (fig.2). En tous cas, cette étude leur a permis de donner plusieurs préparations du perchlorate de nitryle, où, toutes les fois, cependant, intervient le solvant nitrométhane.

Beaucoup plus récemment, alors même que j'avais dans deux Comptes-Rendus signalé l'existence du composé B de HANTZSCH (6)(7) deux publications sur le diagramme ternaire ont paru, elles sont dues à SKOROKHOV et KURBATOV (8) d'une part et à ROSOLOVSKI, BABAEVA, MARKOVA, PROKHOROV et SHIROKOVA (9) d'autre part, et elles seront discutées en détail. L'objectif de ces auteurs se rapproche probablement beaucoup de celui du présent travail.

J'ai pensé que seule la détermination systématique des équilibres liquide-solide du ternaire général $Cl_2O_7-N_2O_5-H_2O$ pouvait permettre de connaître les conditions de formation du perchlorate de nitryle. De plus cette étude pouvait se révéler tout à fait intéressante parce que l'on est en droit de considérer l'interaction $HClO_4-HNO_3$ comme celle d'une acide et d'une base de Brønsted. Elle a été extrêmement délicate, mais a permis, entre autre chose de caractériser deux composés cristallisés à partir du perchlorate de nitryle ($NO_2^+ClO_4^-$) et du perchlorate d'oxonium ($H_3O^+ClO_4^-$). Cette mise en évidence a finalement conditionné l'ensemble de ce travail.

Le rôle très important du binaire $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^- - \text{NO}_2^+ \text{ClO}_4^-$ dans le ternaire conduit à faire en premier lieu, son étude prolongée naturellement par celle du ternaire lui-même, à plusieurs températures : ceci constitue une première partie.

La série de composés solides entre le perchlorate d'oxonium et le perchlorate de nitryle est une chose suffisamment étonnante pour susciter plus de curiosité. Il a donc été normal dans une seconde partie de chercher à déterminer la nature de ces composés et à préciser certaines de leurs propriétés.

La spectrographie de vibration a été utilisée et a permis de montrer que l'on avait à faire à des sels doubles où intervient l'ion H_3O^+ . L'existence de cette série de 3 sels d'oxonium (y compris $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$) fixe le choix des autres propriétés à étudier.

On connaît en effet tout l'intérêt que l'on attache à l'ion H_3O^+ en solution aqueuse d'une part, à la mobilité du proton dans les solides d'autre part. La série des sels d'oxonium peut apparaître comme un instrument de choix pour l'étude des phénomènes de transport de H_3O^+ . Il a donc semblé naturel de déterminer la conductivité électrique de ces solides et aussi à titre indicatif l'autodiffusion de l'oxygène et de l'hydrogène dans le perchlorate d'oxonium.

On présente au cours de ce travail diverses préparations et méthodes de mesures physiques ainsi qu'une méthode originale d'identification des composés par les rayons X.

I - EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE

DANS LE BINAIRE $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^- - \text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ ET LE TERNAIRE $\text{Cl}_2\text{O}_7 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

INTRODUCTION

Il a déjà été indiqué plus haut qu'un examen détaillé du travail de GODDARD et coll. (2) laissait soupçonner le rôle important du binaire perchlorate d'oxonium-perchlorate de nitryle. En fait c'est au cours d'une recherche préliminaire sur le ternaire qu'il m'est apparu que ce rôle était non seulement important mais fondamental. Il a donc semblé que l'étude préalable de ce binaire permettrait de mieux comprendre la complexité extrême du ternaire. Ceci a déterminé le plan de cette première partie qui débute naturellement par une présentation de la préparation des produits de base. Cet ensemble expérimental est basé sur les méthodes classiques de l'analyse thermique (binaire) et des restes (ternaire) ; les résultats sont confirmés par une étude quantitative des diagrammes de poudre de mélange de phases solides.

PREPARATION DES PRODUITS DE BASE

Les produits nécessaires à l'étude du ternaire sont à priori les anhydrides perchlorique et nitrique mais certains domaines ne nécessitent en fait que la préparation des deux acides correspondants. Le rôle fondamental du perchlorate de nitryle en a aussi rendu la préparation nécessaire et il est clair qu'il en a été ainsi jusqu'à un certain point du perchlorate d'oxonium.

On rappelle que les méthodes de préparation de HNO_3 , HClO_4 et Cl_2O_7 utilisées couramment dans ce laboratoire sont respectivement celles de POTIER (10), MASCHERPA (11) et PAVIA (12).

La préparation de N_2O_5 dérive des méthodes classiques de HACKSPILL et BESSON (13) et de GOLD et coll. (14). Elle est aussi décrite parce qu'elle présente quelques points particuliers et qu'elle s'intègre à celle de NO_2ClO_4 . La préparation de NO_2ClO_4 présentée ici, n'a par contre, à notre connaissance été ni proposée, ni décrite.

On rappelle enfin la méthode de préparation du perchlorate d'oxonium.

1 - Préparation de l'anhydride nitrique

L'anhydride nitrique est obtenu par balayage sous oxygène ozonisé d'une pâte $\text{HNO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Le schéma de l'appareil est donné sur la figure 3 (partie gauche). En A, il contient un mélange hétérogène de 20 g de P_2O_5 et 30 g de HNO_3 . Le vase p_1 contient de l'air liquide, O est un ozoniseur classique de Berthelot, le vase p_a est maintenu à une température de 35-40°C et le vase p_b à une température inférieure ou égale à -10°C. Enfin p_2 est un piège à acide sulfurique à boule anti-retour. L'ozoniseur étant sous tension, on fait circuler un courant d'oxygène sec avec un débit de 150 à 200 ml.mn^{-1} .

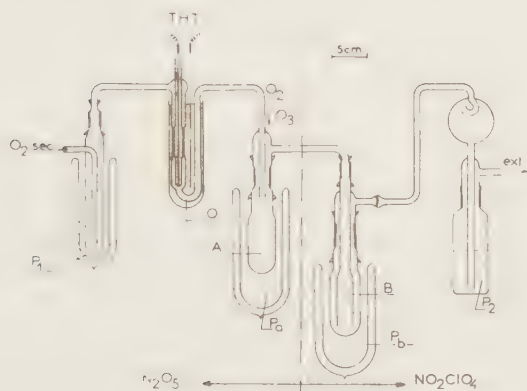


Fig. 3

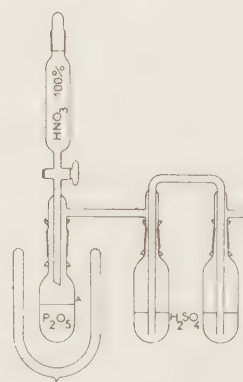


Fig. 4

Tous les rodages sont graissés à l'acide sulfurique sauf ceux du condenseur B. L'évacuation des gaz résiduels se fait à l'extérieur du laboratoire pour éviter l'accumulation d'ozone, d'ailleurs détruit presque totalement.

La préparation de la pâte $\text{HNO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ est effectuée dans l'appareil reproduit sur la figure 4, où le réacteur A est adapté à une ampoule à acide nitrique et protégé de l'extérieur par deux pièges à acide sulfurique. L'anhydride phosphorique est placé en A que l'on maintient à la température de l'air liquide. On y verse l'acide nitrique absolu nécessaire et on laisse réchauffer lentement.

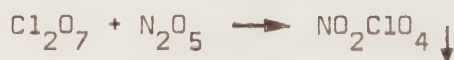
Note 1 : On a pu constater par contrôle infra-rouge que, recueilli à -10°C, N_2O_5 est purement ionique alors qu'il est partiellement covalent lorsqu'on le recueille, à la température du mélange carboglace-trichloréthylène.

Note 2 : L'ozoniseur est alimenté par un générateur de tension alternative de 20 KHz dont le schéma est basé sur celui d'une source THT d'un tube cathodique de télévision.

2 - Préparation du perchlorate de nitryle

Ce sont GORDON et SPINKS (1) déjà cités qui ont proposé la première synthèse du perchlorate de nitryle. Cette méthode, d'un rendement faible, ne présente qu'un intérêt historique. Il faut admettre qu'à l'heure actuelle la préparation la plus simple est due à GODDARD et coll. (2). On fait réagir 1,7 mol d'anhydride nitrique sur une mole d'acide perchlorique en solvant nitrométhane on filtre, on lave et on sèche : le produit est à mieux que 99,6 % moles de NO_2ClO_4 . Le fait de travailler en proportions définies est une gêne. J'ai utilisé ici une méthode tout à fait différente.

Principe : Dans les réactions de GODDARD et coll. il apparaît à côté du produit final (perchlorate de nitryle) un second produit de réaction (acide nitrique ou perchlorate d'oxonium) et l'on doit compter sur les propriétés du solvant nitrométhane pour éliminer ces produits. Il est donc intéressant d'utiliser une réaction où le seul produit final est le perchlorate de nitryle. C'est le cas de l'action directe de l'anhydride perchlorique sur l'anhydride nitrique qui est une réaction de précipitation :



Pour que cette réaction se passe sans échauffement on profite du fait que l'anhydride perchlorique et l'anhydride nitrique sont tous deux solubles dans le solvant inerte *tétrachlorure de carbone*.

On prépare une solution d'anhydride perchlorique dans le tétrachlorure de carbone et on envoie dans cette solution un courant d'oxygène sec ozonisé chargé en anhydride nitrique (volatil) obtenu ainsi "in situ". La précipitation s'effectue lentement. On lave le précipité à l'aide de solvant pur que l'on évapore ensuite sous courant d'air sec.

On prépare en 5 heures de 9 à 10 g de perchlorate de nitryle à mieux que 99,8 % en moles.

Description de l'appareillage et d'une préparation : Dans ce cas, la partie de droite est réservée à la préparation du perchlorate de nitryle, celle de gauche à la préparation de l'anhydride nitrique gazeux dont les conditions d'obtention

sont identiques à celles décrites dans le paragraphe précédent. Dans le réacteur B maintenu aussi à une température voisine de -15°C la réaction de formation du perchlorate de nitryle intervient au sein de la solution $\text{Cl}_2\text{O}_7\text{-CCl}_4$. Elle est obtenue par siphonnage de 6 g d'anhydride perchlorique dans 30 ml de tétrachlorure de carbone (dans B) maintenu à sa température de fusion. Cette opération est effectuée à l'aide de l'appareil décrit par ailleurs (12).

Le lavage et le séchage du perchlorate de nitryle, produit final, s'effectuent à l'aide de l'appareil à filtration présenté sur la figure 5.

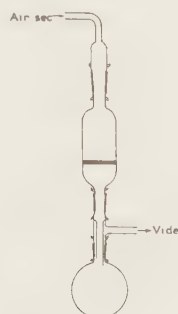


Fig.5

B est débranché, bouché rapidement et porté en boîte à gants sèche. On y effectue le transvasement sur le creuset filtrant à plaque frittée. On lave au tétrachlorure de carbone frais toujours en boîte à gants, puis on sèche à l'extérieur sous air sec. On stocke en excicateur et sous vide. Le perchlorate de nitryle est un produit très hydrolysable.

Résultats : Le tableau I.1 résume un certain nombre de dosages basés sur l'acidité totale après hydrolyse et sur la détermination de l'ion nitrate par la méthode de LEITHE (15).

Tableau I.1

Poids (1) en g	H^+ eq.	NO_3^- eq.	ClO_4^- eq.	NO_2 (2) en g	Cl_2O_7 (3) en g	H_2O^{**} en g	$\text{NO}_2\text{ClO}_4^{***}$
0,8044	0,011089	0,005656	0,005433	0,3071	0,3970	0,0071	90,90
0,4686	0,006167	0,003083	0,003084	0,1465	0,201	0,00	100,00
1,2776	0,017575	0,008813	0,008762	0,4700	0,6015	0,0031	99,03
0,5478	0,007531	0,003769	0,003762	0,2036	0,2441	0,0001	93,96
0,7341	0,010089	0,005038	0,005051	0,3071	0,4620	0,0000	92,91

$$\text{ClO}_4^- \text{ eq.} = \text{H}^+ \text{ eq.} - \text{NO}_3^- \text{ eq.} ; \text{H}_2\text{O}^{**} = (1) - (2) \cdot (3)$$

$$\text{NO}_2\text{ClO}_4^{***} = \text{NO}_2\text{ClO}_4 \text{ \% moles}$$

Test sur NO^+ négatif

Les produits obtenus sont toujours à plus de 99,8 % en moles de NO_2ClO_4 et l'écart correspond à la précision du dosage.

3 - Préparation du perchlorate d'oxonium

Il est obtenu directement sur la colonne de préparation de l'acide perchlorique anhydre (voir MASCHERPA (11)) ; on concentre en acide absolu une quantité connue d'acide du commerce dosé, de façon à dépasser légèrement la stoechiométrie du perchlorate d'oxonium, on dilue ensuite par adjonction d'une quantité d'eau, facilement calculée. Cette méthode ne provoque pas d'échauffement notable, il suffit de recueillir l'acide anhydre sur l'acide dilué maintenu à une température voisine de 0°C , puis d'ajuster à la pipette la quantité d'eau en plaçant, cette fois, le mélange à la température de l'air liquide.

On contrôle les échantillons de perchlorate d'oxonium par acidimétrie.

ETUDE DU BINAIRE PERCHLORATE D'OXONIUM-PERCHLORATE DE NITRYLE

L'importance de ce binaire dans le ternaire $\text{Cl}_2\text{O}_7\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ a déjà été soulignée mais elle n'est apparue que progressivement. En fait, c'est au cours d'une étude de débrouillage du diagramme isotherme à 0°C des équilibres liquide-solide du ternaire qu'elle s'est imposée. On a alors noté que ce binaire semblait partager le ternaire en deux domaines de réactivités totalement différentes : à gauche il y a un domaine perchlorique et à droite un domaine nitrique (fig.1). Il pouvait donc y avoir un binaire vrai. Il était alors tout indiqué d'en tenter la détermination des équilibres liquide-solide par analyse thermique classique. En fait cette méthode est parfaitement justifiée et rentre dans le cadre plus général de la méthode des "coupes binaires" dans un diagramme polythermique préconisée par CARBONNEL (16). Historiquement dans une première étude datant de 1965 (17), j'ai ainsi mis rapidement en évidence l'existence d'un premier composé qui s'est révélé être le perchlorate (double) de nitryle-oxonium : $\text{NO}_2^+\text{H}_3\text{O}^+(\text{ClO}_4^-)_2$. Il n'avait pas semblé alors qu'il y ait autre chose.

Ce sont les difficultés rencontrées par la suite dans l'établissement des isothermes du ternaire et, il faut bien le dire une circonstance partiellement fortuite, qui ont conduit à pousser plus loin ce travail. En recherchant alors les conditions d'une recristallisation du perchlorate de nitryle, j'ai constaté

en milieu nitroperchlorique, que les cristaux en plaquettes obtenus, présentaient des angles voisins de 120° . Ils se sont révélés, après une étude en diagramme de Laue appartenir au système rhomboédrique, mais aussi avoir un spectre de poudre très différent de celui des autres solides connus ou isolés dans le ternaire. L'analyse chimique a montré que le rapport $\text{NO}_3^-/\text{ClO}_4^-$ est de l'ordre de 4/5 et que la proportion d'eau, faible, est voisine de 1/5 ou 1/4.

Ces résultats suggéraient l'existence possible d'un composé nouveau sur le binaire perchlorate d'oxonium-perchlorate de nitryle.

Une étude plus attentive en a été faite, elle est présentée ici. On verra que les preuves d'existence d'un nouveau composé apporté par l'analyse thermique seule auraient pu être contestés par certains. Pour cette raison j'ai complété ce travail par une étude quantitative aux rayons X des diagrammes de poudre. Elle est d'un type nouveau et apporte un argument irrécusable. On a vu plus haut que deux mémoires russes déjà cités (8)(9) ont paru depuis. Leurs conclusions discutées ici, sont en contradiction avec les miennes. Ceci me conduit en cours de discussion à présenter de nouveaux arguments qui ressortent en fait de la suite de ce travail.

1 - Méthodes expérimentales

1.a - Analyse thermique

Ce sont des analyses thermiques mixtes (directes et différentielles) à l'échauffement.

Si dans son principe le montage ne diffère pas sensiblement de ceux qui sont utilisés couramment dans ce laboratoire (voir MASCHERPA (11) et PAVIA (12)) il en est dans les faits assez éloigné car on a voulu combiner l'emploi d'échantillons petits * (environ 0,2 ml), avec une très faible inertie thermique qui permet de suivre un programme de chauffe avec une réponse quasi-instantanée et de réguler à température constante (recuit en cours de chauffe).

Dispositif d'analyse thermique : il comporte le four proprement dit et les dispositifs de mesure électrique qui lui sont attachés, il est représenté sur la figure 6.

* impératif imposé par le caractère explosif du perchlorate de nitryle.

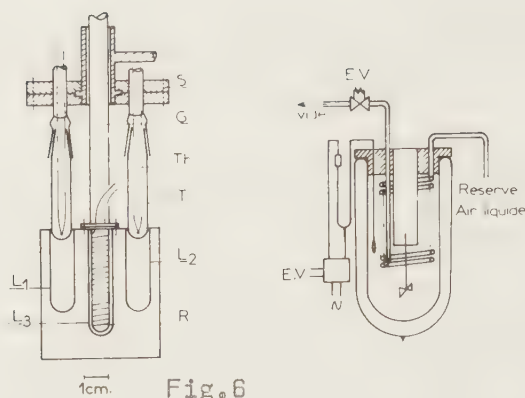


Fig.6

Le four est réalisé en feuille d'aluminium soudée (intérieur peint en noir). Les logements (doigts de gant) L_1 et L_2 reçoivent les tubes T (échantillon et référence) alors que L_3 contient le dispositif de chauffe constitué par un enroulement de fils de résistances ($20 \Omega/m$) de 6Ω sur un noyau de porcelaine, les conducteurs ressortent par la tige guide G en plexiglass.

Le support S fixe, maintient les départs des thermocouples Th ainsi que les parties rodées femelles des tubes laboratoire T.

Cet ensemble constitue la tête de mesure. Le tout est placé en cours d'expérience dans un vase de Dewar, S sert alors de bouchon isolant.

Le programme linéaire de chauffe est réalisé par variation de la tension d'utilisation d'un autotransformateur (entraînement par moteur synchrone),

Thermostat de recuit : Il est constitué par un vase de Dewar de 10 litres. Le bain est refroidit par un courant d'air liquide au travers d'un serpentin en tube de cuivre. L'entraînement de l'air liquide est créé par dépression au moyen d'une pompe à palettes. L'asservissement est réalisé par un thermomètre à pentane, un relais et une électrovanne E.V., une dérivation permet de couper l'alimentation de la pompe à palettes lorsqu'il y a fermeture de l'électrovanne.

Cet ensemble permet des recuits de $+10$ à -120°C à $\pm 0,04^\circ\text{C}$ en 12 heures.

Préparation des mélanges : le fait que le perchlorate de nitryle et le perchlorate d'oxonium soient tous deux des solides cristallisés permet de les mélanger en toutes proportions (en boîte à gants et par pesées successives). Dans le cas de mélanges à moins de 30 % mole de NO_2ClO_4 ils peuvent être homogénéisés par fusion, ce qui est impossible au-delà, où l'on est obligé de compter avec la vitesse de diffusion réciproque de ces composés.

1.b - Diffraction quantitative des poudres

A notre connaissance la méthode d'étude quantitative en diffraction des poudres présentée ici est nouvelle (18).

On sait que l'analyse quantitative des intensités absolues des raies des spectres de Debye-Scherrer est difficile. Les auteurs préfèrent en général se référer à un étalon interne, c'est en particulier le cas de TUTTLE et COOK (19) qui ne considèrent que les intensités relatives de raies d'un échantillon à doser, référées à des raies d'un étalon interne introduit dans l'échantillon dans ce but. Signalons en passant une méthode récente de VOUILLOIN (20) qui relie l'intensité d'une seule raie de diffraction à la concentration. La méthode proposée ici met en jeu les intensités observées relatives, de raies de constituants, dont les stoechiométries peuvent à priori être inconnues.

Le principe en est exposé avec quelques détails dans une annexe à cette partie. Les particularités techniques en sont présentées lors de l'étude des équilibres liquide-solide.

2 - Diagramme d'équilibre

2.a - Diagramme général des équilibres

La figure 7 est une représentation des résultats définitifs.

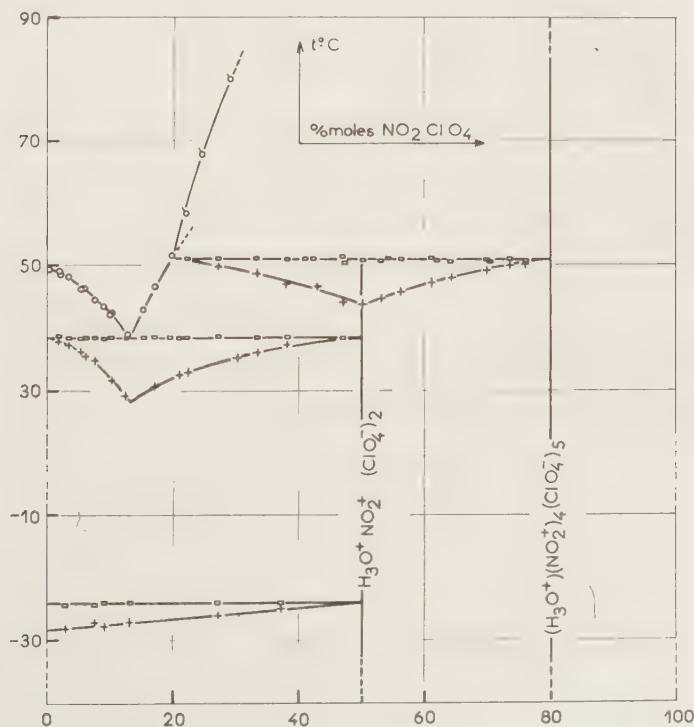


Fig.7

Elle est à comparer avec celle présentée en 1965 (17).

Il y a trois invariants qui sont respectivement :

à -24°C la transformation classique du perchlorate d'oxonium

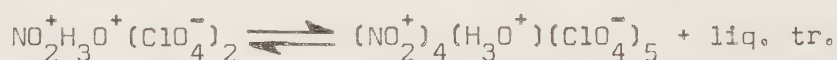


à $+38,6^{\circ}\text{C}$ l'eutexie entre le perchlorate d'oxonium et le composé 1:1

qui est en réalité (17) et (21), le perchlorate (double) de nitryle-oxonium



à $+51,0^{\circ}\text{C}$ la fusion non congruente du composé 1:1 qui se décompose en un composé 1:4 et le liquide de transition



Au-delà de 80 % de NO_2ClO_4 il n'y a plus trace de l'invariant.

2.b - Etude particulière du composé 1:4

La mise en évidence du composé 1:1 n'a présenté aucune difficulté et sa stoechiométrie confirmée par trois diagrammes de Tammann : coordonnée d'eutexie et de transition, est particulièrement claire. Il n'en est pas de même à priori du composé 1:4. On a indiqué plus haut les raisons qui ont fait soupçonner son existence, sinon sa stoechiométrie (18) et (22). C'est encore une circonstance favorable qui a permis de résoudre le problème.

Problème : On a constaté que les spectres de Debye-Scherrer des mélanges compris entre 50 et 100 % de NO_2ClO_4 n'indiquent immédiatement après préparation, que la superposition du spectre du composé 1:1 et celui du perchlorate de nitryle, tandis qu'un diagramme obtenu 24 heures après la préparation révèle des raies nouvelles.

Il y avait donc un composé inconnu : la première idée fut de rechercher un nouvel invariant, le diagramme hypothétique est représenté sur la figure 8.

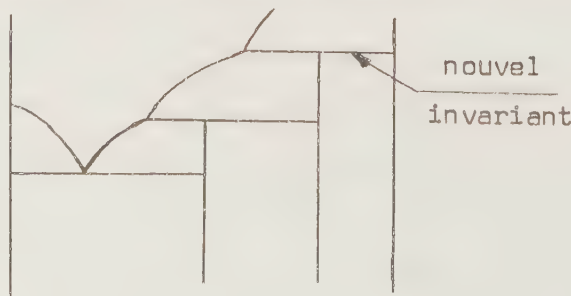


Fig. 8

En fait des analyses thermiques poussées vers les températures élevées montrent qu'il n'y a rien jusqu'à 145°C et que malheureusement tous les mélanges explosent au voisinage de cette température. On est donc obligé de penser qu'il y a à une température supérieure à 145°C un invariant inconnu et inaccessible. On a du se rabattre sur une analyse très soignée de l'invariant de transition à 51°C. On doit noter en effet que en 1965, par suite des difficultés expérimentales liées à l'impossibilité d'obtenir par fusion des mélanges homogènes, les diagrammes de Tammann n'avaient pu être étudiés au-delà de 80 % et qu'à cette température le point de transition était abaissé de 2°C, ce qui est en général l'annonce d'une extrémité d'invariant.

En s'appuyant sur la remarque précédente, on a réalisé des analyses thermiques seulement au bout de 24 heures, elles conduisent à un diagramme très précis des effets thermiques reproduit dans la figure 9.

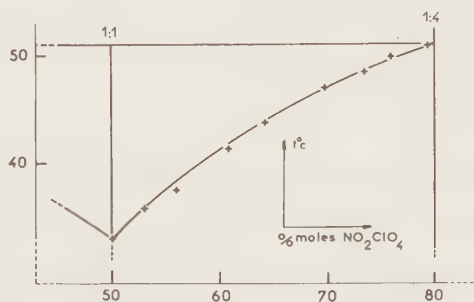


Fig.9

Ce résultat ne présente aucune ambiguïté : il y a formation d'un composé défini 1:4 que l'on écrit $(\text{H}_3\text{OClO}_4)(\text{NO}_2\text{ClO}_4)_4$.

2.c - Identification par diffractométrie quantitative

Il ne faut pas se dissimuler que l'argument précédent sur la stoechiométrie du nouveau composé peut ne pas être considéré comme décisif par tout le monde. Ceci est devenu encore plus nécessaire depuis qu'en 1967 SKOROKHODOV et KURBATOV (8) ont cru établir l'existence du composé $\text{H}_3\text{OClO}_4(\text{NO}_2\text{ClO}_4)_3$. C'est dans ce but que j'ai proposé une méthode de diffractométrie quantitative des poudres qui a été appliquée à ce binaire.

Dans le cas présent on connaît les spectres caractéristiques du perchlorate (double) de nitryle-oxonium et du perchlorate de nitryle. Il y a aussi apparition de nouvelles raies (au bout de 24 heures) dans les mélanges compris

entre 50 et 100 % de NO_2ClO_4 ; on a donc sélectionné trois raies d'intensité comparables à $10^\circ 50$, $15^\circ 70$ et $15^\circ 10$ respectivement pour le perchlorate de nitrile, le sel double 1:1 et le composé inconnu.

Les intensités sont relevées sur les microdensitogrammes de spectre de poudres obtenus à l'aide d'un microdensitomètre de Joyce-Loebl (*). A titre d'exemple sur la figure 10, on indique la façon dont ont été prises les intensités de raies ; en particulier le tracé de la ligne de base qui dépend de l'inertie du microdensitomètre et de la qualité du papier photographique.

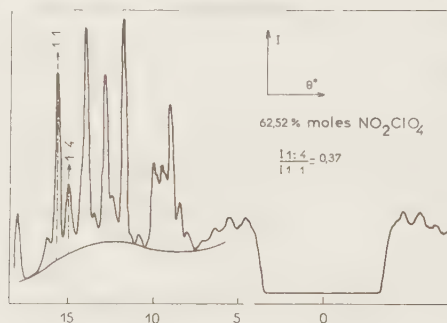


Fig.10

La figure 11 rassemble les résultats obtenus :

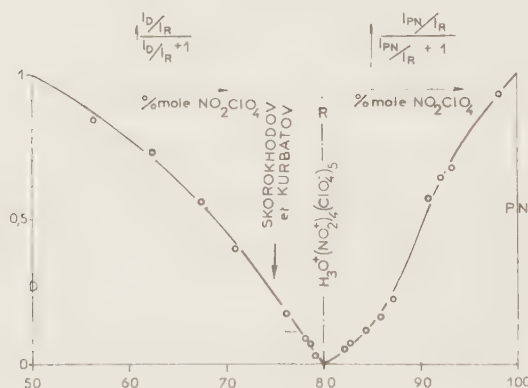


Fig.11

La composition 1:4 du composé est confirmée sans ambiguïté cette fois et celle qu'avaient proposé SKOROKHODOV et KURBATOV (1:2) (8) est définitivement éliminée.

* Nous remercions Monsieur le Doyen CASADEVALL qui nous a permis d'utiliser cet appareil.

3 - Discussion et comparaison

Les résultats précédents sont finalement peu discutables. La présence et la nature de l'invariant à 51°C sont telles que l'on doit admettre qu'il y a un composé défini à 50 %. En fait, c'est ce qu'avaient trouvé HANTZSCH et BERGER (6)(7) mais avec l'écriture fautive $[H_3NO_3^{++}][ClO_4^-]_2$.

Il faut donc expliquer pour quelles raisons GODDARD et coll. (2) n'ont pas cru retrouver ce résultat. En premier lieu l'équation qu'ils proposent :



n'est pas contradictoire avec l'obtention du composé de HANTZSCH et BERGER si l'on admet la réaction complémentaire suivante :



De plus, GODDARD et coll. (2) ont pensé "laver" par de l'acide perchlorique anhydre frais, le produit solide résultant de la réaction (a) et ont cru pouvoir le "sécher" sous vide pendant plusieurs jours. Or, ils interprètent leur résultat comme celui d'une dissolution préférentielle de $H_3O^+ClO_4^-$ provenant d'un mélange $NO_2^+ClO_4^- + H_3O^+ClO_4^-$. Cette expérience ne permet pas en réalité de trancher entre (a) et (b) et en fait il en est de même de toutes autres expériences de ces auteurs. On remarquera d'ailleurs que la première expérience avait bien donné (b) l'erreur était d'avoir recherché l'ion $H_3NO_3^{++}$.

Les expériences beaucoup plus récentes de SKOROKHODOV et KURBATOV (8) sont partiellement en accord avec celles de ce travail, surtout en ce qui concerne le composé 1:1 dont ils ont confirmé l'existence 2 ans après, mais il est impossible de retenir leur composé $(NO_2ClO_4)_3 \cdot H_3OClO_4$ pour lequel ils annoncent une transition à 33°C.



En fait, ce composé n'a pas été semble-t-il retenu par ROSOLOVSKI et coll. (9) qui en septembre 1967 ne gardent sur le binaire que le composé 1:1 isolé en 1965.

On aura l'occasion de revenir à propos du ternaire sur les résultats de ces différents auteurs et sur les observations qualitatives qu'ils ont faites sur les différents composés qu'ils pensaient avoir obtenu.

4 - Annexe

Principe d'une analyse quantitative par les diagrammes de poudre

KLUG et ALEXANDER (23) ont montré qu'un mélange de deux constituants conduit pour le constituant A à des intensités de raies :

$$I_A = I_{OA} \frac{x_A \mu_A^*}{x_A \mu_A^* + x_B \mu_B^*} = I_{OA} \frac{N_A M_A \mu_A^*}{N_A M_A \mu_A^* + N_B M_B \mu_B^*}$$

que l'on peut écrire :

$$I = I_0 \frac{N_A v_A^*}{N_A v_A^* + N_B v_B^*}$$

où μ_A^* , μ_B^* , ... sont les coefficients d'absorption massique, v_A^* , v_B^* , ... les coefficients molaires, x_A , ... N_A , ... respectivement les fractions pondérales et molaires des composés A, B, ... ; I_A , I_B , ... les intensités.

Dans un binaire où $N_A = N$; le rapport des intensités de deux raies de diffraction de A et de B est :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{I_{OA} N_A v_A^*}{I_{OB} N_B v_B^*} = j_0 \frac{N}{1-N} \quad \text{avec} \quad j_0 = \frac{I_{OA} v_A^*}{I_{OB} v_B^*}$$

Ceci peut être transformé en :

$$\rho(N) = \frac{I_A/I_B}{I_A/I_B + 1} = \frac{j_0 N}{j_0 N + (1-N)}$$

$\rho(N)$ est une branche d'hyperbole telle que $\rho = 1$ pour $N = 1$ et $\rho = 0$ pour $N = 0$

De plus pour $I_{OA} v_A^* = I_{OB} v_B^*$ c'est-à-dire $j_0 = 1$, on obtient une droite $\rho(N) = x$. Si les corps A et B considérés ont des constituants communs et si les intensités des raies choisies sont voisines, la branche d'hyperbole est donc proche d'une droite ou du moins a une faible courbure.

Considérons maintenant des mélanges de A et de C puis de C et de B. Il est facile de voir que les deux fonctions

$$\frac{I_A/I_C}{I_A/I_C + 1} \quad \text{et} \quad \frac{I_B/I_C}{I_B/I_C + 1}$$

donnent deux branches d'hyperboles de courbures différentes (fig.11).

Autrement dit s'il y a formation à partir de A et B d'un composé inconnu C dont on a reconnu l'existence (sinon la stoechiométrie) par la présence de raies différentes de celles de A et de B, le tracé des fonctions $\rho_{A/C}$ et $\rho_{B/C}$ donnera une intersection pour $\rho(N) = 0$ pour N égal à la composition de C (fig.12).

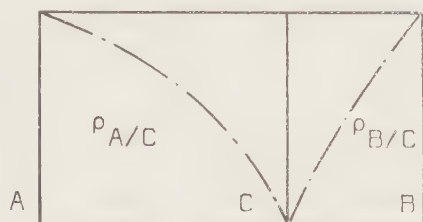


Fig. 12

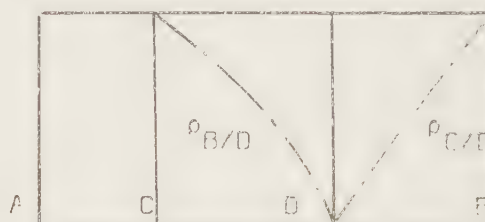


Fig. 13

On peut généraliser cette méthode au cas où dans un binaire existe entre les composés A et B un composé connu C et un composé inconnu D. On peut montrer que les rapports $\rho_{C/D}$ et $\rho_{B/D}$ ont pour forme

$$\rho_{C/D} = J_{O(C/D)} \cdot \frac{N_D - N}{J_{O(C/D)}(N_D - N) + (N - N_C)} \quad \text{et} \quad \rho_{B/D} = J_{O(B/D)} \cdot \frac{N - N_D}{J_{O(B/D)}(N - N_D) + 1 - N}$$

où N est la fraction molaire de B dans le mélange A-B.

La composition N_D inconnue correspond à l'intersection pour $\rho_{C/D} = \rho_{B/D} = 0$ des hyperboles $\rho_{C/D}$ et $\rho_{B/D}$ (fig.13).

Cette méthode est en fait assez proche comme exploitation de cette d'un diagramme de Tammann des effets thermiques.

ETUDE POLYTHEMIQUE DES EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE

DANS LE TERNAIRE $\text{Cl}_2\text{O}_7\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

L'étude précédente est le pivot d'une étude du ternaire. Historiquement dans ce travail c'est la mise en évidence du perchlorate (double) de nitryle-oxonium $(\text{NO}_3^+)(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{ClO}_4^-)_2$ qui a permis de résoudre une première partie du problème comme je l'ai signalé dans de courtes communications à la Société Chimique (24)(25) et dans des Comptes-Rendus internes (17)(21). C'est seule la mise en évidence du deuxième perchlorate(double) $(\text{NO}_2^+)_4\text{H}_3\text{O}^+(\text{ClO}_4^-)_5$ qui a permis de conduire le plus loin possible cette recherche (18). Rien alors n'était publié sur le ternaire lui-même. Cependant, en septembre 1967, a paru le mémoire de ROSOLOVSKI et coll. (9) déjà cité. Ils ont abordé franchement le problème mais

ne reconnaissent pas le rôle prépondérant du binaire perchlorate d'oxonium-perchlorate de nitryle. Ils présentent un diagramme des équilibres pour l'isotherme 0°C qui n'est qu'en accord très partiel avec ce travail.

J'ai établi les isothermes à 0 , 25 et 50°C , on verra qu'ils sont très complexes. Cette étude n'a été possible que grâce à l'emploi de techniques multiples (en particulier de la radiocristallographie) qui ont permis de confirmer les résultats apportés par la méthode principale (méthode des "restes" de SCHREINEMAKERS [26]).

1 - Méthodes expérimentales

1.a - Appareillage et expériences

Principe : On prépare des mélanges initiaux par pesée des produits de base (ensembles) puis après agitation isotherme, on laisse décanter. On sépare ensuite la phase liquide du reste (liquide + solide) essoré le plus complètement possible. La qualité d'une mesure est jugée d'après l'alignement final des points représentatifs (ensemble, mélange et reste) dans le ternaire. On confirme si besoin la nature du solide par détermination de son diagramme de Debye-Scherrer.

Appareil de solubilité-expériences : C'est un tube de 50 ml muni d'un agitateur à joint d'acide sulfurique et d'un barboteur d'équilibrage des pressions lui aussi à acide sulfurique (fig.14). Le tube est rempli au tiers environ de son volume.

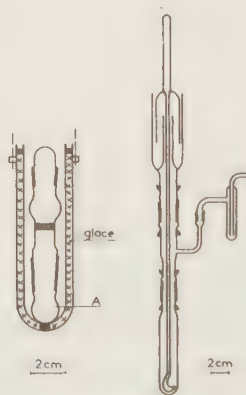


Fig.14

Les mélanges initiaux sont réalisés à froid, on s'arrange pour qu'il y ait un large excès de phase liquide. Après une agitation de 10 à 14 heures,

on laisse décanter 10 heures. On prélève le liquide par siphonnage à travers une plaque frittée et on le répartit dans trois pèse-substances. Ce sont des ballons de 10 ml à bouchons rodés munis de deux pointes effilées. Le résidu solide décanté au maximum est transféré (en boîte à gants) à la spatule de platine, dans d'autres pèse-substances.

La mise en solution des différents échantillons est assez délicate pour qu'on en donne quelques détails. Elle s'effectue en deux étapes : pour éviter des décompositions provoquées par la grande chaleur d'hydrolyse, on trempe préalablement les pèse-substances dans l'air liquide, tandis que pour empêcher les pertes par projection, on casse les deux pointes l'une après l'autre.

Les dissolutions des échantillons sont faites dans l'eau (de résistivité 20 M Ω) glacée.

Restes centrifugés : Une bonne application de la méthode de SCHREINEMAKERS (26) nécessite l'obtention de restes mouillés très proches du solide. On a donc été amené, à titre de vérification et pour l'isotherme à 0°C, à centrifuger des restes mouillés, dans une centrifugeuse simple en chambre froide. Le tube de travail enrobé d'un manchon garni de glace fondante est placé dans un godet de la tête de centrifugeuse.

Pour éviter les contacts avec l'humidité atmosphérique, le dispositif représenté sur la figure (14) est adopté. Le reste à sécher est placé sur la plaque frittée où il est retenu, tandis que le liquide s'écoule en (A) à la fin de la centrifugation (*). On remplace (A) par un rodage sec. Une partie du solide est dosée, l'autre est réservée à l'étude aux rayons X.

Spectres de poudre : Les résidus solides centrifugés, sont placés dans des tubes de Lindemann de 0,5 mm et souvent de 1 mm, car on travaille avec des produits qui collent facilement aux parois parce qu'ils ne sont pas encore rigoureusement secs.

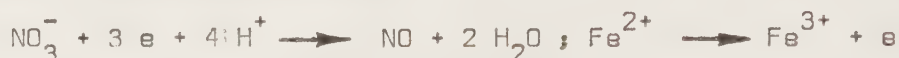
1.b - Méthodes analytiques

La représentation des points expérimentaux dans le ternaire nécessite la connaissance des compositions, c'est-à-dire des fractions molaires en H_2O , Cl_2O_7 et N_2O_5 , des solutions et des mélanges hétérogènes. Leur mise en solution aqueuse conduit à des mélanges d'acides dans lesquels on peut concevoir le dosage de l'ion nitrate et celui de l'ion perchlorate complétés à titre de contrôle

* Ces opérations sont faites en boîte à gants.

par un dosage d'acidité totale. L'eau est alors obtenue par différence ; il faut bien reconnaître que ceci est le point faible surtout lorsqu'on a à faire à des solutions pauvres en eau.

Dosage de l'ion nitrate : la méthode choisie est celle de LEITHE (15) qui donne d'excellents résultats si l'on respecte scrupuleusement les conditions expérimentales indiquées par son auteur. Elle repose sur la réduction de l'ion NO_3^- à l'état de monoxyde d'azote par le sulfate ferreux, en milieu sulfurique concentré et en présence du réducteur KCl.



Plusieurs essais ont montré que le dosage était valable en présence d'ions perchlorate.

Dosage de l'ion perchlorate : On a choisi la réduction à haute température, à l'état de chlorure qui est en même temps une décomposition thermique. Une étude systématique des réducteurs possibles a déjà été faite par MASCHERPA (11) à propos des solutions sulfoperchloriques. Après avoir éliminé l'oxalate, l'hydrosulfite et le nitrite de sodium, il a préconisé l'emploi du sulfite déjà proposé par LEMAITRE (27). La réduction est alors couplée à un dosage de l'ion chlorure par la méthode de FAJANS.

Dans le cas présent (nitroperchlorique) la réduction simultanée de l'ion nitrate conduit à la formation de nitrite qui gêne toutes les volumétries de l'ion chlorure. On a donc couplé la réduction au sulfite avec une gravimétrie du chlorure d'argent. Cependant, comme les réductions à hautes températures sont brutales, il est efficace d'ajouter du sulfate de sodium qui sert de fondant, donc de régulateur de décomposition.

Protocole de dosage : A 20 ml de solution nitroperchlorique (contenant environ 0,1 à 0,5 g d'ions nitrate et perchlorate en toutes proportions) placés dans un creuset de platine, on ajoute 0,5 ml d'acide sulfurique concentré, qui fournit ultérieurement le fondant sulfate, puis on neutralise à la soude jusqu'à pH 8 environ. On évapore d'abord à sec à l'épiradiateur et on introduit un excès (0,5 g) de sulfite de sodium sec ; on couvre alors le creuset et on fait fondre doucement le résidu après fusion on maintient au rouge 15 minutes. Le résidu est repris à l'eau distillée et acidifiée à pH 1 (acide nitrique) et le chlorure est précipité par le nitrate d'argent.

Sept essais ont été faits sur des solutions d'acide perchlorique et d'acide nitrique connues. Le tableau I.2, souligne la précision de la méthode,

où les résultats sont exprimés en nombre équivalent-gramme par litre.

Tableau I.2

	ClO_4^-		NO_3^-	
N°	pesé	dosé	pesé	dosé
1	0,0909	0,0906	0,0386	0,0387
2	0,0383	0,0381	0,0293	0,0291
3	0,00409	0,00401	0,1212	0,1220
4	0,4090	0,4999	0,0754	0,0750
5	0,0175	0,0175	0,02356	0,2355
6	0,0667	0,0662	0,0557	0,0560
7	0,0321	0,0320	0,01469	0,01500

2 - Résultats expérimentaux

(diagramme des équilibres liquide-solide à 0,25 et 50°C)

2.a - Présentation générale

Sur la figure (15) est reproduit le diagramme molaire complet à 0°C. Tandis que les diagrammes partiels à 25 et 50°C le sont dans les figures 16 et 17. Le ternaire à 0°C comporte (tableau I.3)

Tableau I.3

6 Phases solides					
B	A	C	F	D	P
H_2O^*	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{ClO}_4^-)$	H_2O_5	$\text{HNO}_2^+(\text{ClO}_4^-)$	$\text{H}_2\text{N}^+\text{NO}_2^-(\text{ClO}_4^-)_2$	$\text{H}_3\text{N}^+(\text{NO}_2)_4^-(\text{ClO}_4^-)_5$

* Eau en équilibre de fusion

2 Domaines Liquides

domaine aqueux	domaines des "oleums" perchloriques
DabcyD	RdefghiE

8 Points invariants à phase liquide

abcdefhi joints par 10 courbes d'équilibres invariants

yc, cb, ba, ea, Rd, de, ef, fgh, hi, iE

ce qui permet de délimiter

8 Domaines d'équilibre à 3 phases (triangles)

BCR : B + C + R	Add : D + A + liq. perchl. ₁
RcR : B + R + liq. nitr.	DeR : D + R + liq. perchl. ₁
bRD : R + D + liq. nitr.	Rfh : R + liq. perchl. ₁ + liq. perchl. ₂
aDA : D + A + liq. nitr.	RiC : R + C + liq. perchl. ₂

10 Domaines d'équilibre à 2 phases

Dcy : B + liq. nitr.	Dde : D + liq. perchl.
cRB : R + liq. nitr.	Ref : R + liq. perchl. ₁
bDA : D + liq. nitr.	fgh : liq. perchl. ₁ + liq. perchl. ₂
aAa : A + liq. nitr.	Rhi : R + liq. perchl. ₂
AdB : A + liq. perchl. ₁	CiF : C + liq. perchl. ₂

Le tableau I.4 donne en coordonnées ternaires les positions des composés remarquables

Tableau I.4

composé	Valeurs molaires			Valeurs pondérales		
	% H_2O	% N_2O_5	% Cl_2O_7	% H_2O	% N_2O_5	% Cl_2O_7
A	75	0	0	22,70	0	77,30
C	0	50	50	0	37,16	62,84
D	50	16,66	33,33	10,24	20,45	69,31
R	25	33,33	41,66	3,86	30,84	65,30

Le tableau I.5 rassemble les valeurs numériques permettant le tracé des isothermes à 0, 25 et 50 en coordonnées molaires.

Tableau I.5

Points caractéristiques à 0°C			
	% H ₂ O	% N ₂ O ₅	% Cl ₂ O ₇
a	81,50	0	18,50
e	79,75	0,85	19,40
b	78,35	4,27	16,38
c	44,52	51,21	4,27
y	40,15	59,65	0
β	50,35	0	41,65
d	51,63	8,26	40,11
f	45,99	9,05	44,96
g	40,00	5,71	54,29
h	15,23	0,47	84,30
E	0	0,2	99,80

Données expérimentales - Isotherme 0°C							
N°	% H ₂ O	% N ₂ O ₅	% Cl ₂ O ₇	N°	% H ₂ O	% N ₂ O ₅	% Cl ₂ O ₇
32	79,75	0,85	19,40	95	44,52	51,21	4,37
100	80,07	1,15	18,78	91	45,35	52,35	2,30
119	80,14	1,25	18,61	88	45,12	52,75	2,12
22	79,28	2,16	18,59	73	40,87	59,13	0
118	80,06	2,85	17,09	54	54,88	2,85	42,47
6	80,40	3,01	16,59	41	55,38	3,10	41,54
116	79,35	4,27	16,38	53	54,30	4,83	41,02
5	77,91	7,57	14,52	29	53,08	5,90	41,02
8	72,80	16,61	10,57	47	52,22	8,58	41,20
7	71,38	18,18	10,44	50	51,68	7,58	40,88
9	63,91	27,86	8,13	97	51,63	8,26	40,21
13	53,79	40,42	5,79	88	45,99	9,05	44,96
66	50,24	44,64	5,12	63	43,44	7,46	49,08
94	46,97	48,05	4,98	63	34,86	4,07	61,07
92	45,82	50,57	3,61	68	15,23	0,47	83,30
20	57,60	34,98	7,42	69	9,33	0,10	90,57
25	74,70	12,19	13,11	71	1,00	0,33	98,67

Points caractéristiques à 25°C			
	% H ₂ O	% N ₂ O ₅	% Cl ₂ O ₇
a	79,25	0	20,75
e	75,98	0,93	23,09
b	77,60	4,30	18,10
β	64,30	0	35,70
d	60,50	5,80	33,70

Données expérimentales - Isotherme 25°C							
N°	% H ₂ O	% N ₂ O ₅	% Cl ₂ O ₇	N°	% H ₂ O	% N ₂ O ₅	% Cl ₂ O ₇
60	61,11	3,85	35,04	2	72,30	14,10	13,60
59	58,21	7,01	34,78	5	68,05	20,20	11,75
29	51,53	9,28	39,19	11	65,00	25,00	10,00
44	77,50	2,20	20,30	37	60,02	31,88	8,02
20	77,80	2,60	18,60	17	51,70	40,70	7,60
38	75,37	9,77	14,86	18	46,80	45,20	8,00

Points caractéristiques à 50°C			
	% H ₂ O	% N ₂ O ₅	% Cl ₂ O ₇
b	68,15	5,22	26,63
c	65,80	5,65	28,55

Données expérimentales - Isotherme 50°C							
N°	% H ₂ O	% N ₂ O ₅	% Cl ₂ O ₇	N°	% H ₂ O	% N ₂ O ₅	% Cl ₂ O ₇
58	49,59	11,15	39,26	47	74,67	5,71	20,12
60	60,39	7,56	32,05	5	71,70	13,20	15,10
58	65,56	5,72	28,70	77	63,00	25,70	11,30
48	66,90	5,40	25,70	3	53,70	38,73	8,58
49	73,08	4,47	22,45	62	37,66	54,46	7,88

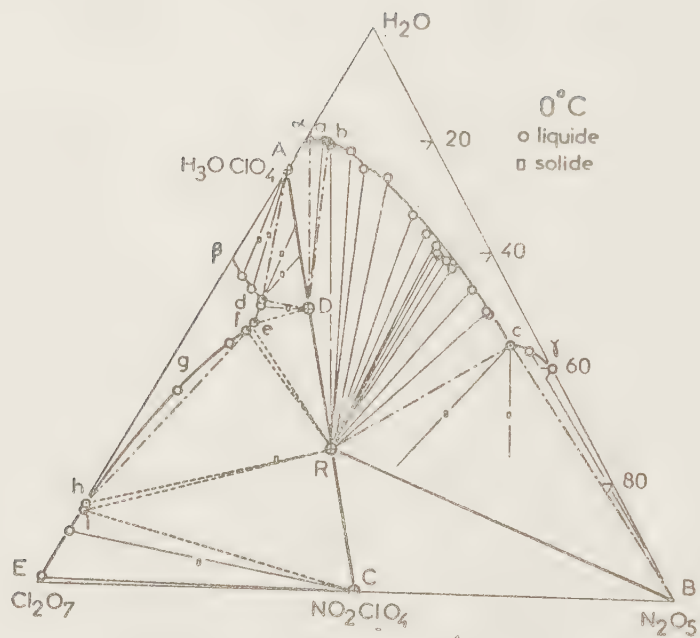


Fig. 15

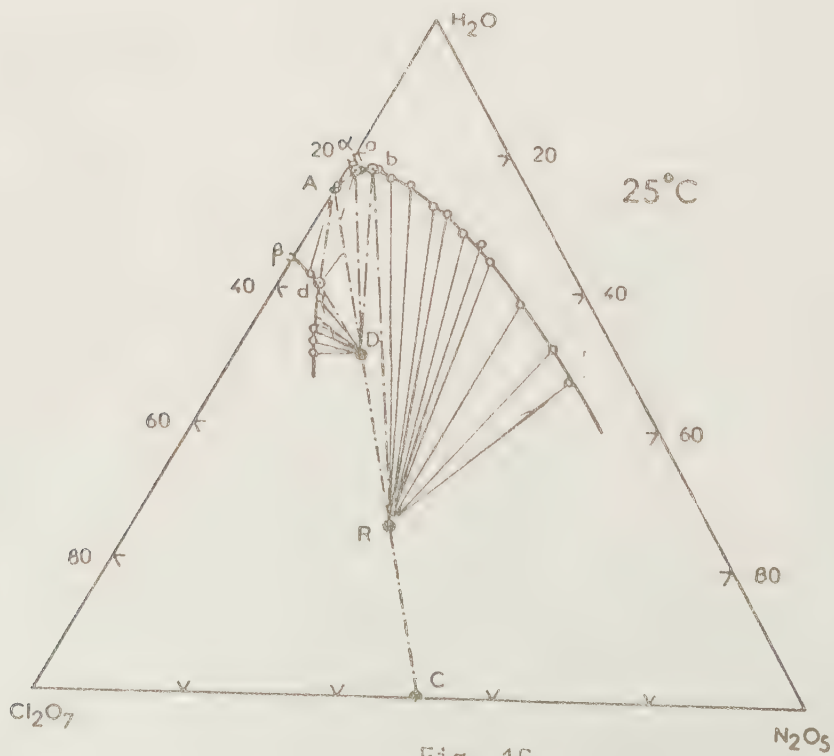


Fig. 16

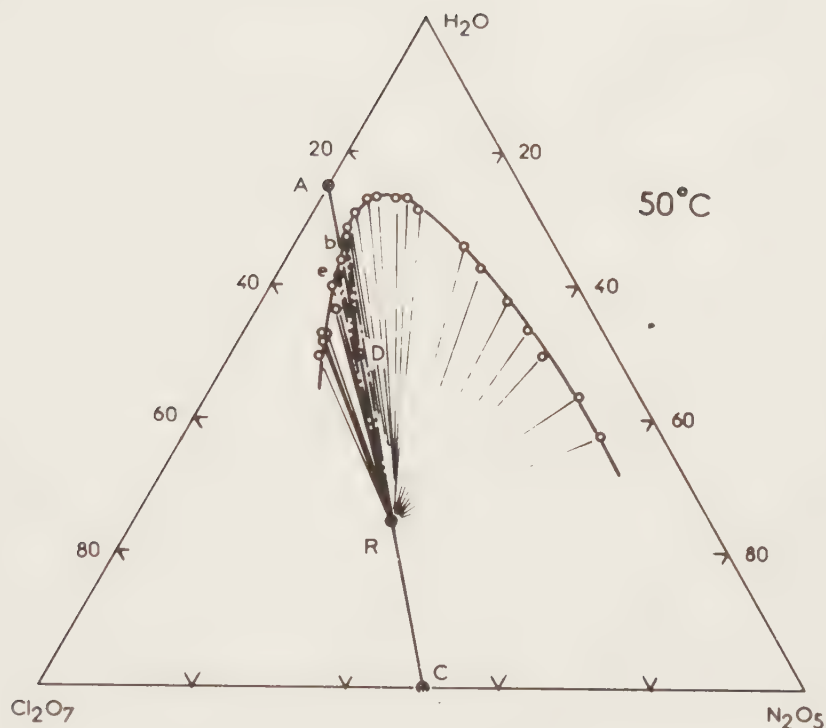


Fig. 17

A 0°C on notera que les coordonnées des points invariants e et i n'ont pas pu être déterminés. Le théorème des phases indique qu'ils sont nécessaires à la cohérence du diagramme, ils sont certainement très voisins de f et h, mais la précision des mesures n'est pas suffisante pour permettre de les situer.

A 25 et 50°C on a dû abandonner la détermination des domaines riches en Cl_2O_7 et N_2O_5 du fait des décompositions et du côté Cl_2O_7 des risques d'explosion et aussi du fait de la tension très élevée de N_2O_5 .

A 25°C le domaine d'existence du perchlorate (double) de nitryle-oxonium diminue et il disparaît presque complètement à 50°C. Des expériences qualitatives (explosions) montrent que la démixtion subsiste à des températures de l'ordre de 50°C. A température croissante le domaine du perchlorate (double) de tétranitryle-oxonium régit de plus en plus le diagramme. Enfin, à 50°C le perchlorate d'oxonium a disparu.

2.b - Etude détaillée

Plusieurs points doivent être précisés en vue de la comparaison de ces résultats avec ceux d'autres auteurs. Il faut insister encore sur le fait que le

nature des solides en équilibre est avant tout bien définie par leurs spectres de Debye-Scherrer, alors que les compositions des liquides en équilibre sont bien définies par les dosages.

Autour de A (perchlorate d'oxonium) : Il est défini à 0°C par les domaines d'existence $A\alpha$ aA (très peu étendu) et $ABaA$. Le point "a" a été difficile à localiser mais il a été obtenu pour deux expériences dont le spectre de poudre donne un mélange A et D.

Autour de D (perchlorate(double) de nitryle-oxonium) : De façon surprenante le domaine de D est lui aussi petit et là encore les zones $DabD$ et $DdeD$ (surtout la dernière) n'ont pu être délimitées qu'à l'aide des spectres de poudre.

Autour de R (perchlorate (double) de tétranyle-oxonium) : c'est le domaine le plus délicat. On rappelle que c'est à ce propos qu'il a été nécessaire de revenir sur une première détermination du diagramme $H_3OCIO_4 - NO_2ClO_4$.

Sur la figure 18 on donne une représentation partielle du diagramme de phase où sont rassemblées diverses expériences, ceci souligne les difficultés rencontrées.

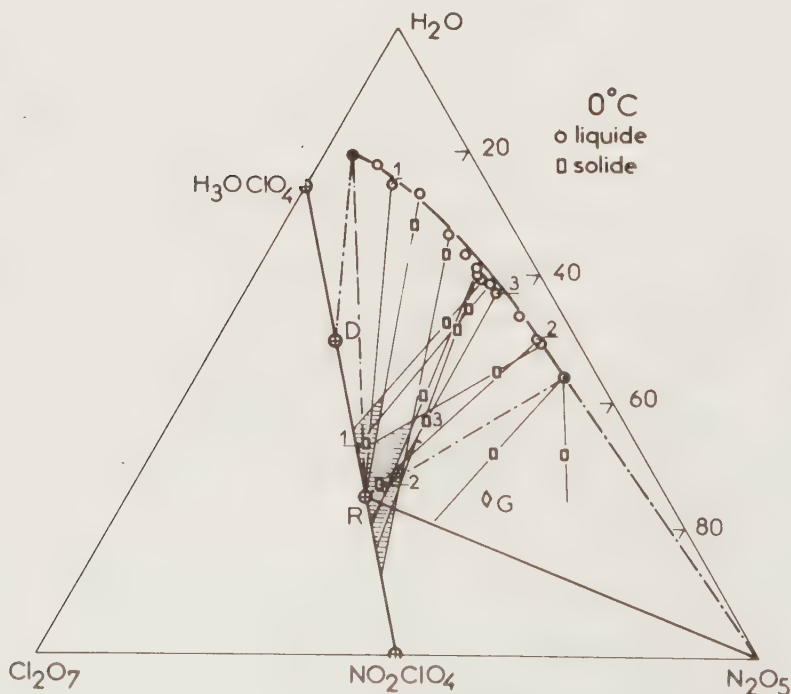


Fig. 18

Les couples 1,1 ; 2,2 ; 3,3 correspondent à des centrifugations bien poussées des restes. La définition du solide n'y est pas mauvaise. Dans les autres couples les restes sont très mouillés et l'incertitude dans le tracé des droites de mélange est très grande. Les causes en sont multiples et pas seulement dues à l'imprécision des dosages.

La zone ombrée délimite schématiquement le domaine dans lequel on peut rechercher le composé R. Mais là encore, la meilleure preuve provient de l'étude des diagrammes de poudre des restes.

Domaine de démixtion : On a d'abord cru que ce domaine fghf correspondait à un état hors de stabilité et que son existence était due au fait bien connu que Cl_2O_7 se dissout très lentement dans H_2O . Alors que PAVIA (12) a montré qu'en fait il n'y avait pas de démixtion dans le binaire $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$, on note ici qu'elle apparaît par adjonction de HNO_3 ou plutôt de N_2O_5 et que par ailleurs elle est très stable puisqu'elle ne change pas en 7 jours d'agitation. On note également que la densité de la phase f est supérieure à celle de la phase h, tandis que $d_{\text{HClO}_4} < d_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$, il y a donc inversion des densités dans la phase liquide correspondant à la courbe fgh. L'apparition d'une démixtion dans ce domaine de concentration est un phénomène admissible ; PAVIA (12), a montré, en effet qu'elle existe dans le binaire $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$ thermodynamiquement très comparable au binaire $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$. L'addition de N_2O_5 se traduit en fait par l'apparition d'ion NO_2^+ et ClO_4^- , cette démixtion est donc provoquée par effet de sel. Naturellement les points mélanges à l'intérieur du domaine RfiR donnent les deux phases liquides et la phase solide R. Quatre expériences balayant ce domaine sur la droite $\text{Cl}_2\text{O}_7\text{-HNO}_3$ ont toutes donné effectivement le spectre du composé R.

Domaine RefR et RhfR : la délimitation des domaines n'a pas posé de problème théorique très grave sauf au voisinage de la démixtion n'ayant pas distingué h de i et f de e on pouvait penser qu'il y avait non pas 3 mais 4 phases en équilibre donc infraction au théorème des phases. Par exemple autour de - fe - non distincts il y aurait eu 2 phases liquides et les phases solides R et D. Ce sont ces considérations qui ont conduit au tracé hypothétique de la figure 15.

Autour de B (nitrate de nitrile) : Du côté de B la forte tension de vapeur de ce composé et sa solubilité dans l'acide sulfurique font qu'en général les mélanges sont plus riches en anhydride nitrique que les liquides et les restes

(appauvrissement en cours d'expériences), un poids maximum doit être donné à ces derniers.

Autour de E (Cl₂O₇) : Il faut bien dire que dans la région riche en anhydride perchlorique les risques d'explosions sont assez grands (agitation et élévation de température) de ce fait l'habileté de l'opérateur s'en trouve diminuée. Ce domaine correspond au seul permis pour le perchlorate de nitryle.

2.c - Evolution polythermique

Sur la figure 19 est représentée la projection plane des trois isothermes, limitées à leur domaine commun. Le domaine de température exploré ne permet de schématiser qu'une perspective restreinte de ce type de diagramme. En effet à 25 et 50°C, j'ai dû me limiter à une étude partielle et entre 0 et 50°C, seul parmi les composés définis, le perchlorate d'oxonium disparaît. Le domaine d'existence du perchlorate (double) de nitryle-oxonium est évidemment de plus en plus restreint. Par ailleurs les liquidus relatifs à l'équilibre :



ne reflètent qu'un abaissement cryoscopique très important de ce solide vis-à-vis des solutions ; ce qui se traduit par des nappes liquidus très voisines.

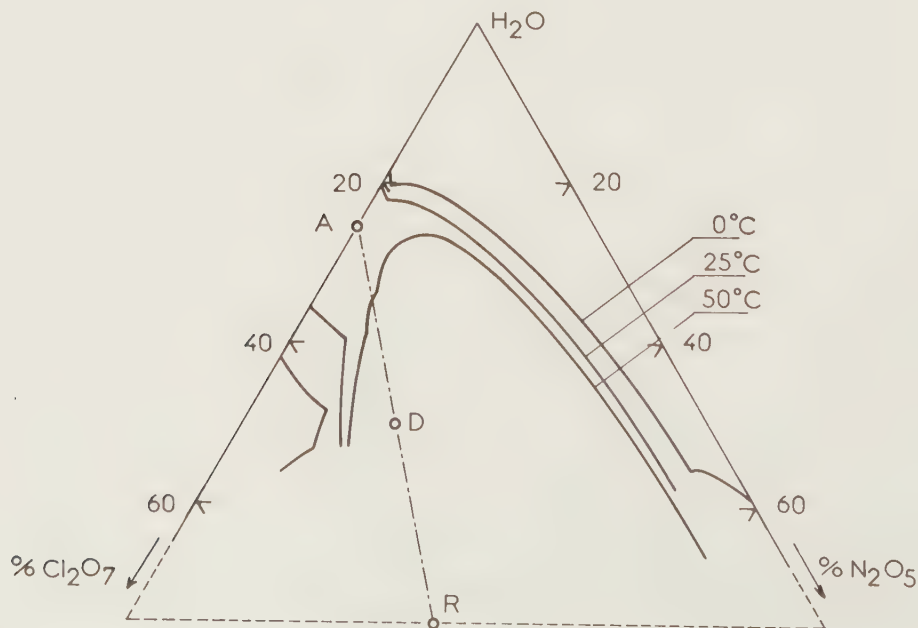


Fig. 19

2.d - Présentation des isothermes en coordonnées pondérales

Sur la figure 20 on a schématisé en coordonnées pondérales les isothermes étudiés du ternaire Cl_2O_7 - N_2O_5 - H_2O . Cette représentation permet de montrer l'influence relative des différentes masses molaires, ceci explique partiellement la part prépondérante de la teneur en eau dans les résultats analytiques des mélanges étudiés.

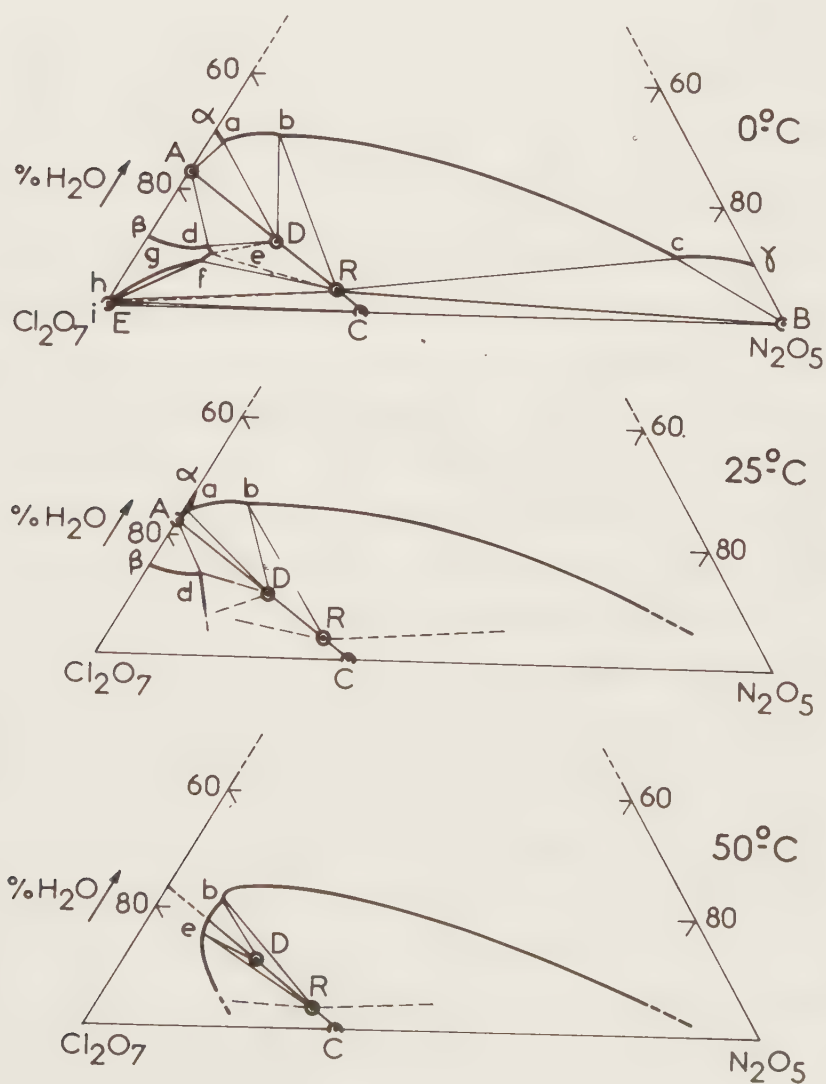


Fig.20

3 - Discussion et comparaison

Les quatre mémoires déjà cités de HANTZSCH et BERGER (6) et (7) GODDARD et coll. (2) SKOROKHODOV et KURBATOV (8) et enfin ROSOLOVSKI et coll. (9) doivent être comparés au présent travail. On rappelle les différents composés trouvés, exprimés en notation ternaire $\text{Cl}_2\text{O}_7\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

Composés	1.1.2	1.1.4	2.1.3	3.3.2	4.3.3	5.4.3
Ce travail			oui			oui
(6)(7)	oui		oui			
(2)						
(8)			oui	oui	oui	
(2)	oui	oui	oui	oui		

Les expériences de HANTZSCH et BERGER ont été suffisamment critiquées par GODDARD et coll. pour que l'on n'y revienne pas et on verra par ailleurs que la composition particulière proposée pour le "2.1.3" n'est pas admissible.

L'échec de GODDARD et coll. à indiquer l'un quelconque des composés existants est inhérent à leur technique et à l'idée préconçue que les mélanges stoechiométriques ($\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^- - \text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ par exemple) étaient des mélanges et non des corps purs. En fait, leur expérience (a) a donné "2.1.3" mais l'excès d'acide nitrique et la technique de séchage ont faussé leur interprétation de ce résultat important. Leur expérience (b) donne un résultat dont la composition est comprise entre celle de D "2.1.3" et celle de R "5.4.3" et est très voisine du composé hypothétique de SKOROKHODOV et KURBATOV "4.3.2". En réalité partant d'un mélange (G) de composition comprise entre D et l'acide nitrique, ils auraient dû obtenir comme reste, R, mais le lavage et le séchage difficile sous acide perchlorique, a conduit au résidu obtenu. (*)

L'ensemble des 9 expériences de GODDARD et coll. a une explication dans le diagramme proposé ici, en particulier la technique de lavage dans le nitromé-

* Lors de l'étude du binaire on a signalé qu'à température ambiante de 50 % jusqu'à NO_2ClO_4 on travaille à l'état solide.

thane et celle des réactions dans le nitrométhane sont déterminantes car ce solvant dissout la partie perchlorate d'oxonium des sels doubles "5.4.3." et "2.1.3." comme l'ont montré ces auteurs et c'est ne nitrométhane qui permet d'arriver au perchlorate de nitryle.

Le mémoire de SKOROKHODOV et KURBATOV est malheureusement beaucoup moins explicite. Cependant mes expériences de diffractométrie quantitative des poudres permettent d'affirmer que leur composé "3.3.2." est lui aussi le composé "5.4.3.". Ceci est confirmé par une recherche sur la conductivité des solides (voir chap.III). De ce fait, il est impossible aussi de comprendre les expériences de ROSOLOVSKI et coll. qui, en plus de "2.1.3." que j'avais le premier identifié pensent avoir trouvé les composés "3.3.2" de SKOROKHODOV et KURBATOV, "1.1.4." et "1.1.2." de HANTZSCH et BERGER. La diffraction de poudre montre qu'il s'agit de mélanges hétérogènes de R et de liquide.

Quelques idées théoriques sur les structures, si elles n'infirmant pas à priori l'existence de "3.3.2." (infirmée de toute façon) doivent éliminer celle de "1.1.2." et "1.1.4." présentées comme étant des hydrates du perchlorate de nitryle. J'ai démontré (21) que $(\text{HClO}_4)_2\text{HNO}_3$ (D) était le perchlorate (double) de nitryle-oxonium $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_2^+(\text{ClO}_4)_2$. Je montre plus loin que R est le perchlorate (double) de tétranyle-oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{NO}_2^+)_4(\text{ClO}_4^-)_5$. Les auteurs russes pensent que "1.1.2." "1.1.4." sont des hydrates de $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$, or cela met en présence l'ion basique H_2O et l'ion acide NO_2^+ qui ne peuvent pas coexister et donnent :



alors que par contre, dans les sels doubles D et R, H_3O^+ et NO_2^+ tous deux acides, peuvent coexister et sont isoler très aisément.

Je reviens d'ailleurs plus loin sur ce point.

II - STRUCTURE IONIQUE DES PERCHLORATES DOUBLES DE NITRYLE ET D'OXONIUM

Dans la première partie de ce travail, on a démontré que le perchlorate d'oxonium et le perchlorate de nitryle s'associent pour donner deux composés définis cristallisés 1:1 et 1:4, dont les stoechiométries ont de plus été confirmées par une étude critique de leurs diagrammes de poudre. Puisque les deux composés $(\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-)(\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-)$ et $(\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-)(\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-)_4$ résultent de l'association de deux composés dont la nature ionique ne fait pas de doute, on est en droit de penser qu'il en sera de même pour ces deux sels. La grande acidité de l'acide perchlorique et la relative basicité de l'acide nitrique permettent d'ailleurs, en toute logique, d'écrire la relation :



ce qui constitue une deuxième présomption. Les ions H_3O^+ , NO_2^+ et ClO_4^- existeraient donc à l'exclusion de toute autre particule.

La présence de l'ion oxonium dans des sels doubles est d'un intérêt fondamental considérable, il est donc important de disposer du plus grand nombre de renseignements possible sur la structure de ces composés avant d'en étudier les propriétés physiques.

La spectroscopie de vibration des solides est à cet égard une méthode de choix que j'ai utilisé dans un premier travail sur le perchlorate (double) de nitryle-oxonium (21) et qui a permis à VITSE (28), dans ce laboratoire, de résoudre le problème complexe des sulfates et polysulfates de nitryle.

Ici l'étude est facilitée du fait qu'il existe une bonne littérature sur le perchlorate d'oxonium et le perchlorate de nitryle dont les spectres de vibration infra-rouge et Raman ont été déterminés au moins partiellement.

Par ailleurs, on connaît bien les structures cristallines de ces deux composés ioniques. Cela permet en utilisant la méthode de HALFORD (29) de déterminer le groupe de symétrie réel auquel un ion appartient lorsqu'il est placé dans un site cristallin connu. On peut donc justifier d'une façon relativement rigoureuse les levées de dégénérescence que l'on observe dans l'état solide. Mais inversement on peut expliquer, dans le cas des composés dont le groupe spatial est inconnu, les levées de dégénérescence observées, en les attribuant à un nombre restreint de types de site. On a pu appliquer la première méthode sur les perchlorates d'oxonium et de nitryle et la deuxième sur les deux sels doubles.

1. Méthodes expérimentales

Spectrographie infra-rouge : On a utilisé un spectrophotomètre P.E. 337 à deux réseaux. Les composés étudiés sont cristallisés ; aussi pour éviter les phénomènes de diffusion très gênants, on a préféré travailler sur des suspensions dans le Nujol (Merk pour spectrographie), inerte vis-à-vis de ces produits. Les cellules sont constituées de deux fenêtres de KBr, protégées de toute corrosion par deux feuilles de polyéthylène (pratiquement au contact optique), méthode dérivée de celle de SOULEN et SCHWARTZ [30]. On travaille évidemment en double faisceau afin de compenser les bandes du Nujol et du polyéthylène.

Les suspensions dans le Nujol sont préparées par homogénéisation entre deux plaques de verre, et en boîte à gants. La cellule de mesure est remplie avec une goutte de suspension et l'on introduit dans la cellule de compensation une quantité aussi identique que possible de Nujol. La compensation, sans être parfaite, permet d'éliminer la majeure partie des bandes du Nujol. Il est cependant difficile d'interpréter les résultats dans les régions autour de $3000-1400$ et 730 cm^{-1} .

Spectrographie Raman : Les mesures ont été faites sur un Raman à L.A.S.E.R. de la Coderg (*). La source L.A.S.E.R. est une source He, Ne. Le porte-échantillon est très simple à réaliser : il est constitué d'un tube de pyrex de 5 mm de diamètre et de 2 cm de haut scellé sous vide. Il faut signaler que le rapport signal/bruit de fond a été correct, bien qu'on ait dû travailler sur des produits pulvérulents, contrairement aux recommandations de NEBGEN, Mc ELROY et KLODOVSKI [31].

Tous ces spectres ont été obtenus à température ambiante.

2. Résultats expérimentaux

Les tracés et les tableaux de résultats qui suivent, rendent compte des mesures que j'ai effectuées en infra-rouge et en Raman sur les quatre sels cristallisés : perchlorate d'oxonium, sel double 1:1, sel double 1:4 et perchlorate de nitrile. Quoiqu'une grande partie des spectres des deux sels simples soit connue, on a, néanmoins, pensé que de nouvelles déterminations étaient utiles pour lever certaines incertitudes et aussi pour avoir des spectres de référence comparables à ceux des composés étudiés.

* Je remercie Monsieur le Professeur ROHMER, ainsi que Messieurs KAUFMAN et LEROY, qui m'ont permis d'effectuer ces mesures dans leur laboratoire.

En fait, étant donné les difficultés inhérentes à l'étude des solides, on a procédé en infra-rouge à de multiples déterminations, alors qu'on ne possède qu'un seul exemplaire des spectres Raman, sauf pour le perchlorate d'oxonium.

Les erreurs possibles sur les fréquences sont en infra-rouge de $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$, entre 1300 et 4000 cm^{-1} , et de $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$, entre 400 et 1300 cm^{-1} , et en Raman de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

La figure 21 est relative aux spectres infra-rouges des quatre sels et la figure 22 à leurs spectres Raman.

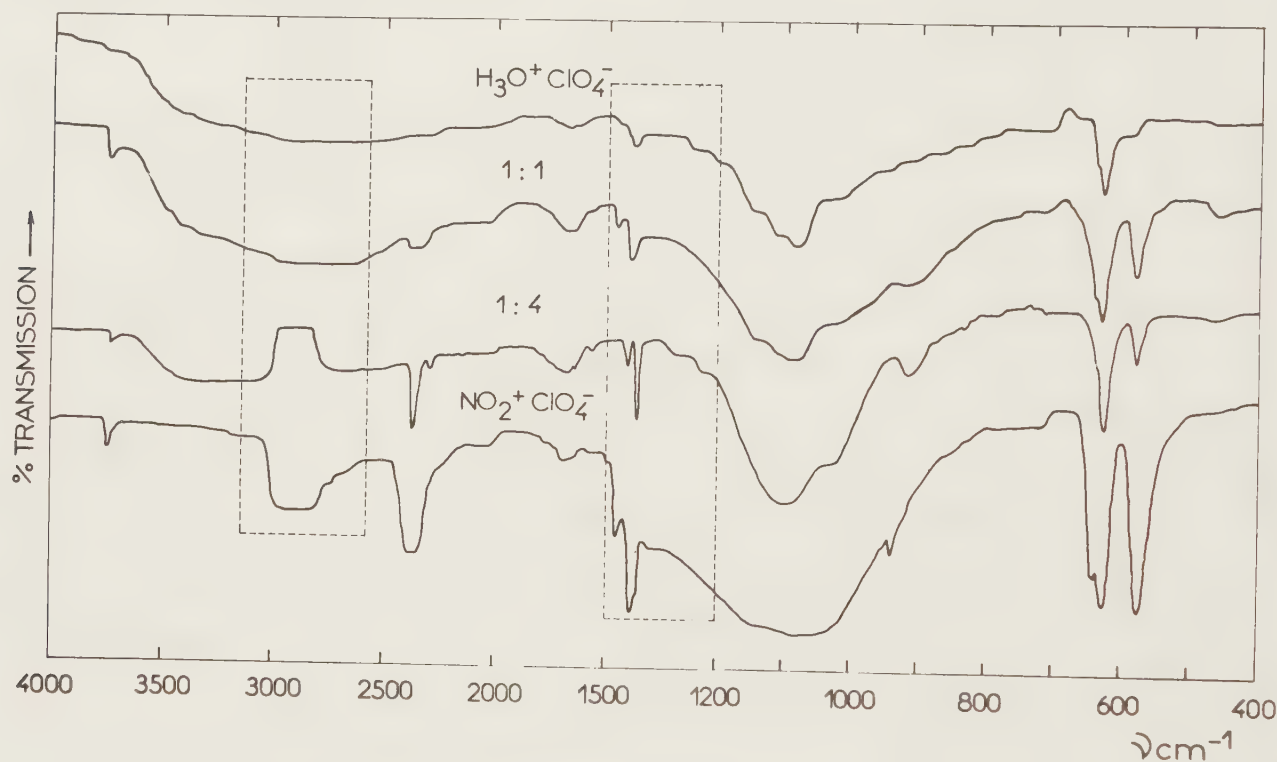


Fig. 21

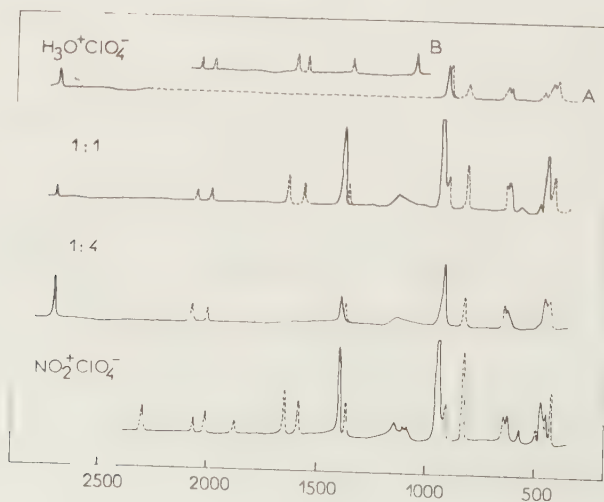


Fig. 22

En infra-rouge on a encadré les domaines où la compensation est délicate à obtenir (bandes du Nujol), alors qu'en Raman les raies parasites de la source figurent en pointillés.

Le spectre du perchlorate d'oxonium pris à température ambiante est celui de la forme haute (orthorhombique).

On reproduit dans le tableau II.1 les spectres infra-rouge et Raman des deux sels simples qui sont confrontés avec les résultats de la littérature.

Tableau II.1

H ₃ O ⁺ ClO ₄ ⁻ (Forme Haute)						NO ₂ ClO ₄					
I.R.		Raman				I.R.				Raman	
Ce travail	G.S.	Ce travail	T.V.	M.H.		Ce travail	S.S.	N.Mc.K.		Ce travail	M. N. Mc.K.
mf 1680		mf 2712	3285 3100	3600	f 3745						
			1680 1577	1680 1580 1500	F 2365	2360	2360				
ep {1140 Fp 1120 F 1045 ep 1030			1175		ep {1135 F 1080 ep 1015	+	1130 1080 +	1080 1060		FF 1399	1386 1386
f 928		FF 975	921		f 938	936	940		FF 943	936	936
	675										
ep {640 F 630		mf 639	627		ep {640 F 625	625			mf 630	626	640 625
	618 575 (455) (380)? (327)?	mf 467	456		F 572	570			f 575		571
									mf {476 mf 452	461	471 448

G.S. : GIGUERE et SAVOIE (45) - TAYLOR et VIDALE (34) - M.H. : MULLHAUPT et HORNIG (38) -
S.S. : SOULEN et SCHWARTZ (30) - N.Mc.K. : NEBGEN, Mc ELROY et KLDOVSKI (31) - M. : MILLEN (3).

Pour le perchlorate d'oxonium la non connaissance des résultats de MULLHAUPT (32) dont nous n'avons pu avoir la thèse, m'interdit toute comparaison. En infra-rouge les observations entre 2600 et 3100 sont gênées par une bande du Nujol, mais il y a probablement un massif. GIGUERE et SAVOIE (33) n'ont étudié que le domaine des grandes longueurs d'onde. En Raman, il semble qu'il n'y ait rien entre 1400 et 2200, au-delà de 3000 cm⁻¹ on tombe dans un domaine où la source He.Ne rend toute étude impossible.

Il y a accord relatif avec TAYLOR et VIDALE (34) mais la bande à 1175 n'a pas été retrouvée.

* Cette raie Raman a pu être obtenue en diminuant la granulométrie de l'échantillon (voir spectre B sur la figure 22).

Pour le perchlorate de nitryle par contre, il y a bon accord en infra-rouge avec SOULEN et SCHWARTZ (30) et en Raman, surtout, avec NEBGEN et coll. (31) dont les spectres sont les plus complets.

Dans le tableau II.2 on reproduit les spectres infra-rouge et Raman des deux composés nouveaux. Les observations faites précédemment sur les domaines non explorés ou douteux sont valables.

Tableau II.2

Nombres d'onde et intensités relatives			
$H_3O^+NO_2^+(ClO_4^-)_2$		$H_3O^+(NO_2^+)_4(ClO_4^-)_5$	
I.R.	Raman	I.R.	Raman
f 3742		tf 3740	
	f 2710		F 2712
f 2360		F 2375	
mf 1660		mF 1685	
	F 1399		mF 1399
ed 1135	1150		1150
ed 1105	f		f
F 1080	massif	F 1090	massif
ed 1025		1030	
tf 910	FF 941	mF 915	FF 929
ed 640	mF 640	ed 640	mF 636
F 630		F 625	mf (618)?
F 578	tf 585	F 565	
f 460	F 465	tf 465	F 465

On notera que les spectres que je présente ici pour *les sels simples et le sel 1:1* sont beaucoup plus détaillés que ceux que j'avais donné antérieurement (21).

3. Identification des composés 1:1 et 1:4

Cette identification peut être conduite comme celle que j'avais fait en 1965 (21) pour le composés 1:1. Cependant un examen détaillé de la littérature relative aux multiples spectres contenant les ions H_3O^+ , ClO_4^- et NO_2^+ montre qu'il est important de lever la plupart des ambiguïtés. Les ions dans l'état solide sont en effet soumis à des champs extérieurs qui perturbent leur mouvement. Avant d'aborder ce problème, il importe d'avoir une idée des perturbations ainsi créées. On fait donc précéder l'identification des composés 1:1 et 1:4 et de leurs fréquences caractéristiques, d'une étude plus générale de ces fréquences en incluant dans les résultats ceux qui ont été obtenus pour les deux sels simples dans ce travail.

3.a - Spectres caractéristiques des ions ClO_4^- , H_3O^+ et NO_2^+ dans les composés cristallisés

Spectre de l'ion perchlorate : Le tableau II.3 donne un certain nombre de résultats extraits de travaux récents, ainsi que les règles de sélection lorsque cet ion a sa symétrie normale.

Tableau II.3

		$\nu_1 (A_1)$ R_+		$\nu_2 (E)$ R_+		$\nu_3 (F_2)$ I, R_+, R_+		$\nu_4 (F_2)$ I, R_+, R_+			
		I, R_+				Raman					
ion associé	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Réf.	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Réf.	
H_3O^+	928		1120 1085 1030	640 630	R_+	925	462	1080	639	R_+	
H_3O^+						921	456		627	T, V_+	
NO_2^+	938	462	1135 1080 1025	640 625	R_+	943	452 476	1147 1100 1080	630	R_+	
NO_2^+	940		1140 1080		N, Mc, K_+	936	448 471	1138 1095 1080	625 640	N, Mc, K_+	
K^+	941		1149 1111 1087	637 629	H, R_+	938	461	1130 1080	627	R_+	
Pb^+	938		1136 1105 1085	631 625	H, R_+						
NH_4^+	935		1134 1111 1075	631 625	H, P_+						

R : ROUSSELET (21) - H, R_+ ; HEZEL et ROSS (35) - N,Mc,K. ; HERGEN, Mc ELROY et KLODOVSKI (31) - T.V. ; TAYLOR et VIDALE (34) - C. ; COHN (36).

Normalement ν_3 et ν_4 sont triplement dégénérées et ν_2 doublement dégénérée.

En infra-rouge on peut vraisemblablement attribuer l'ensemble des doublets et triplets situés autour de 1100 cm^{-1} à ν_3 car dans les spectres la combinaison possible $\nu_2 + \nu_4$ n'apparaît pas dans les perchlorates d'ammonium et de césium et n'est qu'un épaulement dans les perchlorates de potassium et de rubidium, ν_1 apparaît vers 930, ν_2 vers 460, ν_4 vers 640 et elle est dédoublée.

En Raman, il y a encore levée de dégénérescence de ν_3 dans le perchlorate de nitryle, alors que dans le perchlorate d'oxonium, elle peut apparaître en diminuant la granulométrie. TAYLOR et VIDALE ne la signalent pas. ν_1, ν_2 et ν_4 apparaissent toujours mais il peut y avoir levée de dégénérescence pour ν_2 et ν_4 dans certains spectres pour le perchlorate de nitryle.

Spectre de l'ion oxonium : Le tableau II.4 résume les données connues pour cet ion.

Tableau II.4

$\nu_1(A_1)$ $\nu_2(A_2)$ $\nu_3(E)$ $\nu_4(E)$ toutes actives I,R, et Raman										
ion associé	I,R.					Raman.				
	ν_3	ν_1	ν_2	ν_4	Réf.	ν_3	ν_1	ν_2	ν_4	Réf.
ClO_4^-	(***)	(***)	1140*	1680	R.	LASER	2712.	(**)	(**)	R.
ClO_4^-						2400 = 3600				
ClO_4^-										
ClO_4^-						3285	1175	1577	T.V	
NO_3^-	3380	2650	1130	1670	F.H.					
I^-	3350	2635	1160	1705	F.H.					
Br^-	3250	2610	950 1060 1160	1705	F.H.					
Cl^-	3235	2550	1060 1150	1700	F.H.					
F^-	3150	2468	1048 1150	1705	F.H.					

R.: ROUSSELET (21) - F.H.; FERRISO et HORNIG (37) - M.H.; MULLHAUPT et HORNIG (38) - T.V.; TAYLOR et VIDALE (34).

Comme dans NH_3 ν_3 et ν_4 sont seules dégénérées.

On note immédiatement que FERRISO et HORNIG (37) comme GIGUERE et SAVOIE (33) pour NO_3^- et HSO_4^- , n'attribuent pas ν_1 et ν_3 . TAYLOR et VIDALE (34) par contre, considèrent que ν_1 est à 3285 cm^{-1} comme MULLHAUPT et HORNIG (38).

En infra-rouge, l'emploi du Nujol interdit une étude valable du domaine 2600 à 3000 cm^{-1} . Cependant un autre travail en cours dans notre laboratoire (39) met en évidence dans cette région un massif correspondant aux bandes ν_1 et ν_2 qui est beaucoup mieux résolu à basse température (forme monoclinique) et fait apparaître au moins une bande à 2700 et une autre à 3140 cm^{-1} . Par ailleurs la vibration ν_2 à 1140 cm^{-1} est un épaulement dans le massif ν_3 de l'ion perchlorate. Cependant, là encore, une étude (40) relative à D_3O^+ qui vibre à 760 cm^{-1} justifie la présence vers 1140 cm^{-1} d'une bande relative à H_3O^+ . La vibration à 1680 cm^{-1} est attribuable à ν_4 .

En Raman, dans le spectre de TAYLOR et VIDALE (34) apparaît un massif énorme au voisinage de 3000 cm^{-1} où l'on distingue un épaulement qu'ils attribuent à ν_1 .

- * noyée dans le massif de l'ion perchlorate
- * * raies non observées dans nos spectres Raman
- *** influence du Nujol cependant on peut noter un large massif.

C'est encore dans une communication interne au laboratoire (41) qu'il a été noté qu'avec des fenêtres de chlorure d'argent on constate à basse température pour le perchlorate d'oxonium une levée de dégénérescence vers 3200 cm^{-1} ce qui est normal pour ν_3 . On attribue donc 2712 à ν_1 et environ 3200 à ν_3 pour le reste de ce travail.

Spectre de l'ion nitryle : Les données importantes sont rassemblées dans le tableau II.5.

Tableau II.5

<table><tr><td>ν_1</td><td>ν_2</td><td>ν_3</td></tr><tr><td>Raman</td><td>I.R.</td><td>I.R.</td></tr></table>										ν_1	ν_2	ν_3	Raman	I.R.	I.R.
ν_1	ν_2	ν_3													
Raman	I.R.	I.R.													
I.R.						Raman									
ion associé	ν_1	ν_2	ν_3	ν_1	ν_3	Réf.	ν_1	ν_2	ν_3	Réf.					
ClO_4^-		572	2365	3745		R.	1399	575	2365	R.					
ClO_4^-			2360			N.,Mc,K.	1396	571		N.,Mc,K.					
ClO_4^-		570	2360			S.S.	1396			M.					
NO_3^-	1437	523	2390	3750		H.	1400			C.					
NO_3^-	1400	515	2395	3770		V.									

R. : ROUSSELET (21) - N.,Mc,K. : NERGEN, Mc ELROY et KLODOVSKI (31) - S.S. : SOOLEN et SCHWARTZ (30) - H. : HISATSUNE (42) - M. : MILLEN (3) - C. : CHEDIN (43) - V. : VITSE (28).

L'analogie avec le gaz carbonique permet de tout élucider.

On notera que les deux spectres que j'ai obtenu sont les plus riches. Ceci attire définitivement l'attention sur les risques qu'il y aurait de considérer un spectre dans l'état solide comme complet, à moins d'avoir fait de nombreuses expériences.

4. Composition particulière des composés 1:1 et 1:4

Avant toute discussion plus approfondie, il faut souligner que les "particules" NO_3^- , HNO_3 et HClO_4 n'existent pas dans ces composés. On constate en effet que la bande caractéristique de l'ion NO_3^- à 810 cm^{-1} n'apparaît pas. Le problème de la présence de l'acide nitrique et de l'acide perchlorique libres est un petit peu plus délicat, car les bandes caractéristiques de l'acide nitrique (44) interfèrent avec celles de l'ion H_3O^+ ; on tombe dans le domaine du Nujol. Cependant, le cas de l'acide perchlorique peut être très vite réglé puisque parmi toutes les bandes citées par GIGUERE et SAVOIE (45), la bande à 1235 cm^{-1} n'interfère avec aucune des bandes des ions étudiés ici; on constate rapidement qu'elle n'existe sur aucun des spectres. On peut donc sans ambiguïté conclure à l'absence de l'acide perchlorique et par voie de conséquence de l'acide nitrique

dont la présence serait alors nécessitée par la stoechiométrie.

La caractérisation des autres particules est aisée.

4.a - Caractérisation de l'ion perchlorate

Infra-rouge : On trouve les bandes caractéristiques de cet ion. Cependant, certains glissements apparaissent en particulier dans le cas du sel 1:4 où la fréquence ν_3 n'est plus dégénérée et figure à son maximum à 1070 cm^{-1} au lieu de 1100 cm^{-1} .

De plus, à la différence des sels de référence, les deux vibrations ν_2 , normalement interdites en infra-rouge, apparaissent à 465 cm^{-1} , ceci est à rapprocher des données de HEZEL et ROSS (35) pour les perchlorates des éléments de transition.

Raman : Toutes les fréquences caractéristiques figurent normalement.

On peut conclure à l'existence de l'ion ClO_4^-

4.b - Caractérisation de l'ion oxonium

Infra-rouge : Outre la bande ν_4 si caractéristique, que l'on retrouve ici à 1660 et 1685 cm^{-1} pour les deux sels, on voit apparaître comme pour les spectres de référence et dans les mêmes conditions un épaulement à 1140 pour le 1:1

Raman : On retrouve ici aussi une bande à 2712 cm^{-1} et 2710 cm^{-1} comme pour le perchlorate d'oxonium et pour la même raison on l'attribue à ν_3 .

On peut conclure à l'existence de l'ion H_3O^+

4.c - Caractérisation de l'ion nitrile

Infra-rouge : On retrouve les vibrations caractéristiques à 2360 et 2375 cm^{-1} et à 3742 et 3740 cm^{-1} .

Raman : Il apparaît normalement la bande ν_2 à 1399 cm^{-1} . De plus, pour le composé 1:1 figure une très faible bande à 585 cm^{-1} . Elle peut être attribuée à ν_2 normalement interdite en Raman.

On peut conclure à l'existence de l'ion NO_2^+

Le tableau II.6 résume l'ensemble des attributions.

Tableau II.6

Particules		NO_2^+				H_3O^+				ClO_4^-			
ν cm		ν_1	ν_2	ν_3	$\nu_1 + \nu_3$	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Composés		R	I	I	I	I.R	I.R	I.R	I.R	R	R	I.R	I.R
$\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$	I	/	/	/	/	non exploré de 3000 à 3500 cm^{-1}	1140		1680	928		1120 1085 1030	640 630
	R	/	/	/	/			2712		925	462	1080	639
$\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_2^+(\text{ClO}_4^-)_2$	I		578	2360	3742		1135		1660	910	460	1105 1080 1025	640 630
	R	1399	585					2710		941	465	1150	640
$\text{H}_3\text{O}^+(\text{NO}_2^+)_4(\text{ClO}_4^-)_5$	I		585	2375	3740				1685	915	465	1090 1030	625
	R	1399						2712		928	465	1150	636
$\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$	I		572	2365	3745	/	/	/	/	938	462	1135 1080 1015	640 625
	R	1399	575			/	/	/	/	943	452 478	1147 1110 1090	630

Les composés 1:1 et 1:4 sont donc respectivement :

$\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_2^+(\text{ClO}_4^-)_2$ le perchlorate (double) de nitryle-oxonium,
et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{NO}_2^+)_4(\text{ClO}_4^-)_5$ le perchlorate (double) de tétranitryle-oxonium

Ce sont les deux premiers sels doubles où intervient l'ion oxonium.

5. Perturbation des vibrations dans l'état solide et sites cristallographiques

Lorsqu'on connaît le groupe de point d'un ion et le groupe d'espace d'un cristal, on peut déterminer le groupe de symétrie des sites cristallins dans lesquels peut se placer cet ion. On obtient ainsi leur sous-groupe commun qui impose l'espèce de chaque vibration et les règles de sélections relatives à cet ion dans ce site. C'est le genre d'étude systématique qu'a proposé HALFORD (29). En 1966, HEZEL et ROSS (35) l'ont utilisé de façon remarquable pour une série de sels de formule générale MXO_4 .

GIGUERE et SAVOIE (33) ont, de façon identique, étudié aux grandes longueurs d'onde le perchlorate d'oxonium (monoclinique). Le mémoire de NEBGEN, Mc ELROY et KLODOVSKI sur le perchlorate de nitryle, quoique différent, appartient à cette optique. A partir de ces données et de celles de ce travail, on revient sur ces deux problèmes. Pour les deux sels doubles, par contre, on ne dispose que des

spectres de vibration ; les renseignements sur les structures cristallines sont très fragmentaires, on travaille en sens inverse et on tache d'obtenir des renseignements sur les sites à partir des spectres de vibration.

Les quatre problèmes sont étudiés séparément.

5.a - Perchlorate de nitryle

Il cristallise dans le système C 2/c (C_{2h}^6). Il comporte des empilements d'ions NO_2^+ et ClO_4^- sur les axes C_2 , avec les groupements NO_2^+ perpendiculaires au plan (100). HALFORD indique que les seuls sites permis sont 4 $C_1(4)$, $C_2(4)$. On peut éliminer de suite les sites C_1 , pour les ions perchlorate, puisque le groupe T_d ne le possède pas comme sous-groupe.

L'ion ClO_4^- est donc dans un site C_2 . On aurait pu admettre que NO_2^+ occupe les sites C_1 , mais la structure proposée par TRUTER et coll. (5) élimine cette possibilité ; de ce fait, NO_2^+ est aussi dans un site C_2 , puisqu'à la suite de la note de COUTURE (47) on sait que dans les sites non ponctuels C_2 et C_s on peut mettre plus d'éléments que ne le prévoyait HALFORD dans son premier mémoire.

Le tableau II.7 résume les perturbations susceptibles de se produire pour les ions perchlorate.

Tableau II.7

Ion ClO_4^-

		T_d		C_2	
	v_1	Raman	A_1	A	Toutes actives en I.R. et Raman
			A_2		
doublement dégénérée	v_2	Raman	E	2A	
			T_1		
triplement dégénérée	v_3 et v_4	I.R. Raman	T_2	A + 2B	

Dans le groupe C_2 tout est actif en I.R. et Raman. Or, si en Raman on retrouve toutes les fréquences, on remarque qu'en infra-rouge les bandes v_1 et v_2 apparaissent, mais sont faibles. Il y a, par contre, levée de dégénérescence pour v_3 et v_4 et on observe, en fait, comme dans le perchlorate d'oxonium à basse température, un triplet net autour de 1100 avec 1015, 1080 et 1135.

Il y a comptabilité entre structure cristallographique et spectre de vibration pour l'ion ClO_4^- .

Le tableau II.8 est relatif aux perturbations possibles pour l'ion nitryle.

Tableau II.8

Ion NO_2^+

		$D_{\infty h}$	C_2	
ν_1	Raman	Σ_g^+	A	Toutes actives
ν_3	I.R.	Σ_u^+	A	en I.R.
ν_2	I.R.	π_u	A + B	et Raman

L'ion NO_2^+ est un $D_{\infty h}$, pris dans le site C_2 toutes les vibrations doivent être actives. $\pi_u(\nu_2)$ se dédoublerait et l'on remarque qu'effectivement ν_2 est une bande large et disymétrique. Cependant, si ν_1 a été observée sur certains spectres infra-rouge, il est difficile d'en affirmer la présence, par suite des conditions expérimentales. *Il y a donc jusqu'à un certain point compatibilité entre les spectres de vibration et le site cristallographique C_2 pour l'ion NO_2^+ , ceci d'autant plus que, comme HALFORD le souligne, une bande inactive rendue active par effet de site est de toutes façons de faible intensité.*

5.b - Perchlorate d'oxonium

GIGUERE et SAVOIE (33) en ont discuté la forme monoclinique (basse température), aux grandes longueurs d'onde. On étudie ici la forme orthorhombrique dont la structure est donnée par LEE et CARPENTER (46). Elle appartient au groupe spatial $\text{Pnma}(\nu_{2h}^{16})$. HALFORD indique que les sites possibles sont : 2 $C_i(4)$ et $C_s(4)$.

On doit éliminer le site C_i pour les deux ions ; en effet, les groupes C_{3v} et T_d ne l'admettent pas comme sous-groupe. Comme le laisse prévoir, d'ailleurs, la structure on doit admettre pour les deux ions des sites C_s , ce qui est possible comme on l'a vu pour les sites C_2 .

Le tableau II.9 donne les perturbations possibles pour l'ion ClO_4^- .

Tableau II.9

Ion ClO_4^-

		T_d	C_s	
ν_1	Raman	A_1	A'	Toutes actives
doublement dégénérée ν_2	Raman	A_2 E	$A'' + A'''$	en I.R. et Raman
triplement dégénérée ν_3 et ν_4	I.R. Raman	T_1 T_2	$2A'' + A'''$	

Toutes ces bandes sont actives en infra-rouge et Raman, les conclusions sont analogues à celles que l'on a données pour le perchlorate de nitryle, c'est-à-dire que l'on attribue 1030-1085 et 1120 à ν_3 . Il y a alors ici aussi compatibilité pour ClO_4^- entre structure cristallographique et spectre de vibration.

Le tableau II.10 concerne l'ion H_3O^+

Tableau II.10

Ion H_3O^+

		C_{3v}	C_s	
ν_1 et ν_2	I.R. Raman	A_1 A_2	A'	Toutes autres en I.R.
doublement dégénérée ν_3 et ν_4	I.R. Raman	E	$A' + A''$	et Raman

Toutes les fréquences sont actives en infra-rouge et en Raman, on constate que ce n'est qu'à basse température, forme monoclinique, qu'apparaît la levée de dégénérescence (75).

Pour expliquer cette contradiction apparente entre la symétrie du site et les résultats infra-rouge, il faut admettre avec LEE et CARPENTER que H_3O^+ tourne

En Raman on ne peut que constater la pauvreté des spectres obtenus et souligner l'absence de levées de dégénérescence ; ce qui conduit à la même conclusion. Il y a compatibilité entre données cristallographiques et spectre de vibration.

5.c - Perchlorates doubles

Dans ce cas on ne dispose que d'informations fragmentaires sur les structures cristallines. Une étude préliminaire de diffraction de poudre, de spectres de Luce et de polarisation optique conduit pour le composé 1:1 à une structure monoclinique et pour le composé 1:4 à une structure rhomboédrique. La maille du premier est du même ordre de grandeur que celles des perchlorates d'oxonium et de nitryle, alors que celle du second admet des paramètres sensiblement doubles.

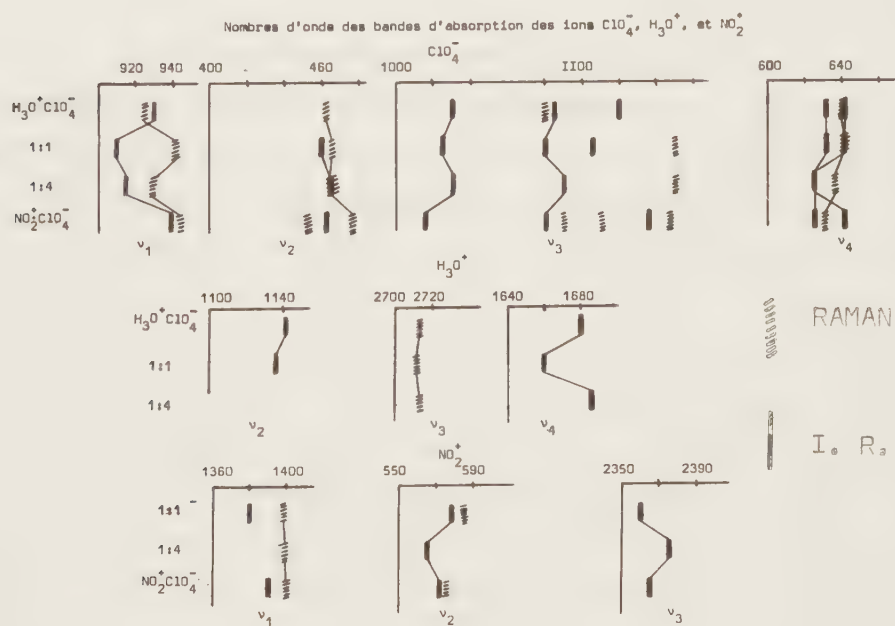
Les spectres infra-rouge et Raman, par contre sont aussi complets que les précédents. On peut rechercher les sites dans lesquels les différents ions peuvent se trouver et extrapoler vers les structures cristallographiques.

Perchlorate (double) de nitryle-oxonium : Une image simple de ce sel peut-être obtenue en remplaçant dans la maille du perchlorate de nitryle deux ions NO_2^+ par deux ions H_3O^+ . De façon analogue on pourrait dans la maille du perchlorate

d'oxonium (monoclinique) remplacer deux ions H_3O^+ par deux ions NO_2^+ ; bien que délicate cette hypothèse ne peut être rejetée dans l'état actuel de nos connaissances.

Dans le tableau II.11, on constate que l'ion ClO_4^- est très perturbé puisque ν_2 , en Raman, est très bien dédoublée. On peut, sans trop de risques, penser que ClO_4^- est dans un site C_2 ou C_s ou à l'extrême rigueur C_1 puisque toutes les bandes sont actives en Raman et en infra-rouge. Toutefois, il faut noter que ν_2 et ν_4 ne présentent pas une levée de dégénérescence totale.

Tableau II .11



L'ion NO_2^+ se présente un peu comme dans le cas du perchlorate de nitryle : ν_1 permise en Raman existe peut-être en infra-rouge d'après certains résultats, alors qu'elle est normalement interdite. De toute façon, si elle existe elle devrait être, a priori, faible. Il n'y a donc pas d'opposition formelle à ce que NO_2^+ soit dans un site dont la symétrie est au maximum C_2 , mais on ne peut écarter C_i , C_s ou C_1 .

Ces deux études montrent que la spectroscopie de vibration n'est pas incompatible avec une structure cristalline voisine de celle du perchlorate de nitryle.

L'ion H_3O^+ pose un problème plus complexe : il peut soit être fixe, soit tourner. Si H_3O^+ tourne il admet une symétrie sphérique, il ne présente alors aucune levée de dégénérescence et peut occuper n'importe quel site. Si H_3O^+ est

bloqué il occupe sans levée de dégénérescence un site C_{3v} . Il n'est pas possible d'affirmer qu'il y a levée de dégénérescence ou non, de ce fait on ne peut conclure pour l'instant.

La structure dérivée du perchlorate de nitryle, proposée plus haut, n'est pas incompatible avec ce résultat. Si H_3O^+ tournait, il existerait une forme allotropique où il serait bloqué. De toute façon, les ions ClO_4^- et NO_2^+ sont dans des sites où la symétrie de leur groupe fini est très abaissée.

Perchlorate (double) de tétranitryle-oxonium : Dans ce cas, les informations structurales sont encore plus restreintes car il existe 25 groupes spatiaux rhomboédriques pour 13 groupes spatiaux monocliniques, mais les spectres obtenus sont particulièrement intéressants du fait de leur simplicité.

Pour l'ion ClO_4^- on constate que dans la bande 1100 cm^{-1} tout épaulement au-delà du maximum a disparu, alors que l'épaulement à 1030 est, cette fois, très prononcé. Il y aurait cinq vibrations actives en infra-rouge et Raman. On ne peut donc pas le placer dans un site T_d mais on peut envisager un site C_{3v} .

Pour l'ion H_3O^+ il n'est pas possible de conclure. Cependant en infra-rouge ν_2 n'apparaît pas ou tout au moins est très faible. ν_4 n'est pas modifiée par rapport au perchlorate d'oxonium (O). On note surtout que ν_3 , avec les réserves habituelles dans ce travail, paraît plus simple dans le perchlorate d'oxonium (M). La persistance de la dégénérescence de ν_3 permettrait de rejeter les sites C_1 , C_i ou C_2 , si l'on ne pouvait admettre la possibilité de la rotation de H_3O^+ ; ce qui entraînerait l'existence d'une forme bloquée à basse température. On peut par contre admettre que H_3O^+ est bloqué dès l'ambiance, il est alors dans un site C_{3v} , ce site est compatible avec le groupe fini de l'ion et avec le groupe spatial du cristal.

Pour l'ion NO_2^+ , ν_2 et ν_3 sont actives en infra-rouge, ν_1 en Raman. On a typiquement le spectre de l'ion libre. Le site n'apporte donc aucune modification à la symétrie primitive $D_{\infty h}$. Ce groupe n'est sous-groupe d'aucun groupe spatial, mais on peut envisager avec une légère déformation un site C_i .

Ceci est admissible avec nos connaissances actuelles sur la structure du perchlorate (double) de tétranitryle-oxonium.

III - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ET DIFFUSION DU PROTON DANS LES SELS D'OXONIUM

INTRODUCTION

Le groupe des sels :



constitue une série inédite de cristaux ioniques où le proton hydraté H_3O^+ est à des concentrations (ions par cm^3) différentes. Or, le mécanisme de la mobilité du proton et de sa conduction est un problème fondamental aussi bien dans l'état solide que dans les solutions aqueuses. On est en droit de penser que l'existence de cette série de sels est une occasion unique de le résoudre au moins partiellement.

Il faut rappeler que pour les solutions aqueuses, le problème a été largement éclairé par EIGEN et De MAEYER (48) en 1958. La grande mobilité du proton y est due au transfert ultra rapide :



pour lequel MEIBOOM (49) a trouvé une constante de vitesse $k = (10,6 \pm 4) \cdot 10^9$ mol.litre⁻¹sec⁻¹ ; ceci est une "diffusion structurale" se produisant dans le complexe H_9O_4^+ . EIGEN rattache ce problème à celui du transfert du proton dans la glace et montre que, naturellement, tous les deux sont liés à l'autoionisation de l'eau et de la glace.

En fait, le problème de la conduction dans la glace n'est que l'un des aspects de la conduction du proton dans l'état solide ; il y a un certain nombre de travaux sur des cristaux non ioniques et ioniques. Dans les premiers il faut citer celui de KAKIUCHI et coll. (50) sur les alcools et celui de POLLOCK et UBBELHODE (51) sur les acides organiques. Dans les seconds, il faut distinguer entre ceux où le proton est associé à un autre cation, cas des hydrogénosulfates et des hydrogénofluorures étudiés respectivement par UBBELHODE et ROGERS (52) et DAVIS et WESTRUM (53) puis par POLLOCK et SHARAN (54), et ceux où le proton fait partie d'une espèce cationique, cas des sels d'ammonium et d'oxonium.

Seuls les sels d'ammonium ont été étudiés : Une étude comparative des halogénures a été faite par HERRINGTON et STAVELEY (55) en 1964, le nitrate d'ammonium a été étudié par BROWN et Mc LAREN (56), enfin le perchlorate d'ammonium l'a été successivement par ZIRKIN et FREEMAN (57), MAYCOCK et coll. (58) et surtout par WISE (59) en 1967.

On notera, dès maintenant, le caractère très incomplet de tous ces travaux puisque les recherches sur l'autodiffusion du proton, dues à KUHN et THURKAUF (60), puis DENGEL et RIEHL (61), ITAGAKI (62) et KINGERY et ADAMS (63) n'ont porté que sur la glace. Par ailleurs, on ne peut citer dans les expériences complémentaires que les électrolyses de KAKIUCHI et coll. (50), de POLLOCK et SHARAN (54) et les mesures de dilatation thermique de UBBELOHDE et ROGERS (52).

En fait, le problème que l'on rencontre ici est plus complexe puisqu'interviennent des sels doubles. On notera que rien dans ce domaine n'a été fait sur les sels d'ammonium et que les seuls travaux sur des sels doubles, cités par ADDA et PHILIBERT (64), portent sur les mesures des conductivités de BIRCHENALL (65) et de LINDNER (66) effectuées sur des oxydes du type spinelles.

Puisqu'on ne disposait d'aucune information sur les quatre sels considérés, on aurait pu se limiter à la détermination des conductivités à l'état solide et chercher à les interpréter directement, mais il y avait à cela plusieurs risques : les uns inhérents à l'utilisation d'une source unique d'informations expérimentales, les autres du fait que cette source unique pouvait être sujette à caution. En effet, l'agressivité et l'hygroscopicité des composés étudiés, conduit à utiliser des méthodes qui ne sont pas les meilleures. Il fallait donc y adjoindre une méthode complémentaire, ce qui est le cas des mesures des coefficients d'autodiffusion, qui de plus, permettent de séparer le comportement de l'hydrogène de celui de l'oxygène dans H_3O^+ .

J'ai donc déterminé les conductivités des quatre sels en fonction de la température, puis les diffusivités de l'oxygène et de l'hydrogène de l'ion H_3O^+ dans le perchlorate d'oxonium, et j'ai ensuite tenté d'en interpréter les résultats. Ceci est la première étape d'une étude à poursuivre.

CONDUCTIVITES DANS L'ETAT SOLIDE DES PERCHLORATES D'OXONIUM ET DE NITRYLE ET DE LEURS SELS DOUBLES

Comme on vient de le dire, l'hygroscopicité, l'agressivité, la susceptibilité et les conditions de préparation des substances étudiées ne permettent pas d'utiliser les meilleures méthodes de mesure, tout au moins dans une première

étude. Il s'agit donc, dans ce chapitre d'expliquer le choix des méthodes expérimentales, de les décrire brièvement puis de donner et discuter les résultats obtenus (*).

1. Choix des méthodes de mesure

JOST (67) indique que les mesures de la conductivité des solides peuvent se faire en courant alternatif par les méthodes standards utilisées pour les liquides. Les échantillons peuvent être, soit des monocristaux taillés, soit des agrégats polycristallins, qui peuvent, en particulier, être obtenus par fusion. Mais il est bien connu que les meilleures mesures proviennent d'expériences sur des monocristaux ultra-purifiés comme le note LIDIARD (68). De toutes façons, pour que les résultats aient un sens, il faut que les contacts entre électrodes et substance soient corrects, que la cellule ait une géométrie convenable, qu'elle soit isotherme, que l'atmosphère dans laquelle on travaille soit connue, etc...

Par contre, il ne semble pas qu'il y ait de problème particulier en ce qui concerne la partie électrique, proprement dite, de l'appareillage. Il est cependant préférable d'utiliser un galvanomètre balistique pour les très grandes résistances, ou même, le courant continu pendant un temps très court.

On voit donc qu'il y a deux études préalables à faire, l'une sur la façon de préparer l'échantillon à étudier, l'autre sur les contacts électrodes échantillon.

1.a - Le problème des échantillons (résultats antérieurs)

L'expérience a montré qu'il est, pour l'instant, impossible de préparer des monocristaux de taille suffisante pour les quatre composés considérés ; il a donc fallu se rabattre sur la préparation de pastilles polycristallines.

BENARD et LAURENT (69) ont comparé des cristaux orientés de chlorure de sodium à diverses pastilles ; ils ont pu mettre en évidence les facteurs qui régissent la préparation : pression de pastillage, recherche de la compacité maximale, température et durée de mise en équilibre thermodynamique, et, surtout, granulométrie des poudres initiales. BENARD et LAURENT ont comprimé à

* La discussion générale ne sera faite qu'après avoir traité des mesures de diffusion dans le perchlorate d'oxonium.

9 t.cm^{-2} (4 t.cm^{-2} étant suffisantes) et ont recuit à 750°C pendant 20 heures ; dans ces conditions si, dans les pastilles et les monocristaux, quelle que soit la granulométrie initiale, il y a identité de la diffusivité de Na^+ , le rapport des diffusivités de Cl^- croît à granulométrie décroissante (de 3000 à 50μ), il atteint 2,7 pour cette dernière. Par contre, dans les deux cas, les énergies d'activation ne varient pas. CABANE (70) a montré que c'est l'anion qui diffuse le plus vite intergranulairement ; il est donc plus sensible à la granulométrie ; peut être parce qu'il est plus polarisable. Par ailleurs, on a étudié l'influence de la nature et de la pression de l'atmosphère environnant la pastille. ZIRKIND (57) a montré que l'augmentation de la pression d'air (gaz inerte) diminuait la conductivité du perchlorate d'ammonium ; par contre WISE (59) a constaté que la présence d'ammoniac au-dessus du perchlorate d'ammonium en multiplie la conductivité par 12 à 503°K (l'ammoniac est un constituant du perchlorate d'ammonium).

On peut logiquement comparer les résultats obtenus pour les sels d'ammonium. Le tableau III.1 rassemble quelques données.

Tableau III.1

Différents types d'expériences pour les sels d'ammonium

Monocristal		Pastille polycristalline fondue		Pastille polycristalline comprimée			
auteurs	composés	auteurs	composés	auteurs	composés	$p(\text{t/cm}^2)$	grains(μ)
MAYCOCK	NH_4ClO_4	UBBELOHDE	HSO_4^-	POLLOCK	KHF_2	5	?
STAVELEY	NH_4Cl			STAVELEY	NH_4Cl et autres sels NH_4^+	5 à 15	?
WISE	NH_4ClO_4			WISE	NH_4ClO_4	9	< 43
				BROWN	NH_4NO_3	?	?
				ZIRKIND	NH_4ClO_4	?	?

Les mesures sur pastilles polycristallines sont les plus nombreuses. Si on pose $\rho = \sigma \text{ pastille} / \sigma \text{ cristal}$, STAVELEY (55) trouve $30 < \rho < 50$ et des énergies d'activation des pastilles comprimées supérieures à celle du monocristal. WISE (59) par contre, obtient $\rho = 0,75$, ce qui est plus satisfaisant. Cependant, les pastilles de STAVELEY (55) sont transparentes. Seuls ZIRKIND (110°C) et WISE (330°C) ont recuit leurs échantillons.

Mais en tout état de cause, il s'agit de savoir si la conduction intergranulaire est supérieure ou non à la conduction monocristalline.

1.b - Le problème des échantillons (possibilités pour les quatre sels)

$H_3O^+ClO_4^-$: Du côté eau il forme un eutectique ($e = -26,4^\circ C$) avec le dihydrate. A température ambiante il appartient au système orthorhombique (46) et au-dessous de $-24^\circ C$ au système monoclinique (75). On peut le préparer par mélange de quantités connues d'acide absolu et d'un acide titré. On peut en ajuster la concentration de telle façon que le taux d'impuretés (solutions aqueuse ou acide dans le cristal) soit de l'ordre de 0,05 % mole, comme le montre D. MASCHERPA (71) en cryoscopie. En fait, on verra que la *reproductibilité des expériences de conductivité* est un garant de la précision des préparations ; dès le moindre excès d'eau l'influence de l'eutexie proche sera sensible. On note enfin une *importante tension de vapeur* qui atteint 16 torr à la fusion et encore plusieurs torr à $0^\circ C$.

Il n'était pas souhaitable de chercher à réaliser des monocristaux à partir de solutions, car ils auraient été dopés de façon importante ; j'ai tenté de faire des purifications par fusion de zone, mais la longueur des opérations liée à l'instabilité des solutions a interdit de les conduire à leur terme, il y avait toujours des gaz occlus.

Il ne restait donc que la technique des pastilles comprimées et il y fallait choisir la pression à appliquer. On a constaté qu'une pression de $1,4 \text{ t.cm}^{-2}$ permet d'atteindre, pour l'agrégat polycristallin, la densité du cristal. On est cependant allé jusqu'à 3 t.cm^{-2} pour le monohydrate et l'on verra que cela a permis de clarifier les problèmes.

Le fait que les cristaux utilisés soient assez gros, de l'ordre de 300 à 500 μ , est un facteur favorable.

On souligne encore la reproductibilité des mesures, facteur d'appréciation, qui n'apparaît que rarement dans les mémoires cités qui portent souvent sur une seule expérience par problème étudié. On verra plus loin les autres précautions qui ont été prises.

$H_3O^+NO_2^+(ClO_4^-)_2$: C'est un composé à fusion non congruente dans le binaire ($t_{\text{fus}} = 51^\circ C$). Il peut contenir comme impureté soit du liquide au-dessus de $38,6^\circ$, soit du perchlorate d'oxonium aux températures inférieures, soit du sel double 1:4. Il cristallise dans le système monoclinique ; il possède une tension de vapeur certainement faible mais inconnue.

Encore une fois, on se trouve dans l'obligation d'utiliser des pastilles. J'ai choisi la pression de $1,4 \text{ t.cm}^{-2}$ pour avoir au moins un point de comparai-

son avec le perchlorate d'oxonium. En effet, la granulométrie (de 300 à 400 μ) est ici légèrement inférieure à celle de ce dernier composé.

$H_3O^+(NO_2^+)_4(ClO_4^-)_5$: Il appartient au même binaire, c'est un produit qui se décompose explosivement vers 145°C. Les impuretés de préparation sont, soit le sel 1:1, soit le perchlorate de nitryle. Il appartient au système rhomboédrique.

On a vu que sa préparation résulte de l'interdiffusion lente des espèces ioniques du composé 1:1 et du perchlorate de nitryle (24 heures de contact), l'équilibre thermodynamique est certainement délicat à atteindre. Cet aspect du problème est plus critique que dans les autres composés. Il possède une tension de vapeur faible mais inconnue.

L'impossibilité d'obtenir des monocristaux m'a encore imposé la technique des pastilles. Elles sont obtenues sous 1,4 t.cm⁻², avec une granulométrie de 80 à 200 μ .

$NO_2^+ClO_4^-$: C'est un produit décomposable thermiquement comme le montre CORDES (72) à 106,9°C. Il appartient au système monoclinique. Là, plus que partout ailleurs, la seule possibilité actuelle est la préparation de pastilles ; de plus, sa granulométrie est fine (20 à 80 μ). Il n'y a pas de doute que la pression utilisée (toujours 1,4 t.cm⁻²) est plus critiquable que pour les autres composés, mais il faut garder à l'esprit qu'il s'agit d'obtenir surtout des renseignements comparables aux autres ; par ailleurs, cette étude n'est pas déterminante pour la connaissance de l'ion H_3O^+ .

Les contacts échantillon-électrodes :

On indique ici les méthodes utilisées par les différents auteurs cités plus haut.

URRELOHDE :	anneau et disque de platine, les sels sont d'abord fondus
POLLOCK :	feuilles de platine circulaires
STAVELEY :	plaques de platine circulaires, et dépôt de graphite sur les faces de la pastille, sous légère pression
ZIPKIND :	les faces des pastilles sont peintes à l'argent et servent d'électrodes
WISE :	électrodes en graphite et faces des pastilles peintes avec une suspension d'or colloïdal
MAYCROCK :	aucune indication
RODINI :	aucune indication

Il y a donc pour ces problèmes délicats une grande variété de solutions. Il ne m'a pas semblé possible, avec les produits oxydants, explosifs, altérables et solubles étudiés, de déposer du graphite sur les faces ou de les peindre. Aux feuilles de platine, j'ai préféré des électrodes de platine épaisses. La reproductibilité des mesures faites sur des échantillons différents est une assurance de la qualité des contacts. On verra plus loin, que la pastille coincée entre les électrodes, dans la cellule verticale, est soumise à une pression de 1 kg.cm⁻², ce qui améliore beaucoup le contact.

2. Méthodes expérimentales

Comme on vient de le voir, le problème fondamental est de réaliser des pastilles calibrées sous une pression définie, puis d'obtenir les meilleurs contacts possibles électrodes-pastille. Les mesures sont faites en courant alternatif en atmosphère d'argon et à température régulée. La mise en place se fait dans la cellule de conductivité en boîte à gants.

2.a - Appareil de mesure

Il comprend une cellule de conductivité, un appareillage auxiliaire et un ensemble de mesures électriques.

Cellule de conductivité (Fig. 23). Elle dérive de celle qu'ont utilisée TEICHNER et ARGHIROPOULOS (73) dans leur étude des conductivités d'oxydes de zinc.

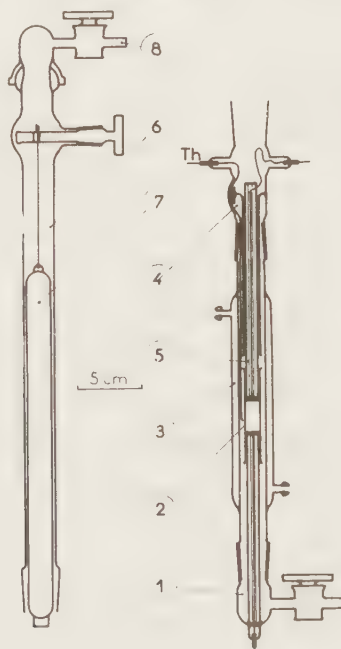


Fig. 23

Elle comporte :

- un support fixe 1, muni d'un robinet de purge, et, qui est porteur de l'une des deux électrodes,
- une jaquette 3 s'adapte par joint rodé sur 1 ; elle permet de travailler à température régulée, par circulation de fluide entre $- 80$ et $+ 200^{\circ}\text{C}$,

- une tête 4 à glissière dans laquelle coulisse un piston 5 sur lequel est fixée la deuxième électrode,
- un guide mobile 2 assure le positionnement de la pastille placée entre les électrodes. Celui-ci est soit en pyrex (conductivité), soit en téflon (diffusion). Dans ce cas, il est fendu, suivant une génératrice, pour faciliter le démontage,
- une ampoule de mercure 7 cylindrique s'appuie sur 5 et maintient l'échantillon entre les électrodes sous une pression de 1 kg.cm^{-2} ,
- un guide 6, s'adaptant sur 4 par joint rodé, permet le déplacement de l'ampoule. Celle-ci peut être relevée par une clé sur laquelle s'enroule le fil de suspension en nylon,
- l'appareil est fermé en 8 par un rodage porteur d'un robinet de purge.

Les températures sont contrôlées par un thermocouple Th "Thermocoax" qui touche le guide 2. Les sorties des conducteurs et du thermocouple se font par raccords verre-métal.

Appareillage auxiliaire (Protection électrique). L'ensemble précédent est placé dans une boîte à double cage de Faraday (en treillis métallique pour filtrer les HF et en tôle d'acier de 2 mm pour filtrer les BF). Les conducteurs sont réalisés en fil blindé avec masse commune avec l'enregistreur et les cages de Faraday.

Appareil de mesure électrique. La résistance de la pastille est mesurée en fonction du temps en courant alternatif, à l'aide d'un E.P.L.1 de Tacussel, muni d'un préamplificateur T.C.D. à grande sensibilité.

Les mesures sont faites aux fréquences suivantes : de 5 à 500 Ω sous 5000 Hz, de 1,25 à 500 K Ω sous 1000 Hz et de 1,25 à 25 M Ω sous 35 Hz, qui sont les spécifications de construction de cet ensemble.

2.b - Préparation des pastilles

Les pastilles sont préparées dans une matrice à pastille, spécialement conçue et qui doit, en particulier, résister chimiquement aux produits étudiés. Elle est présentée sur la figure 24. Son corps est chemisé en inox 18/8 et les têtes de piston en acier rapide sont protégées par des disques de platine.

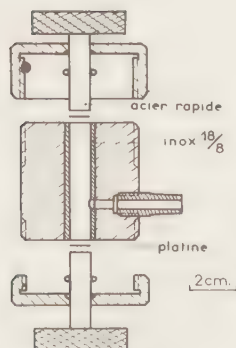


Fig. 24

Les pastilles sont généralement obtenues sous une pression de $1,4 \text{ t.cm}^{-2}$ à partir de produits pulvérulents ; dans ces conditions, leur densité est à 99,5 % près celle du produit cristallisé. Après leur mise en place dans la cellule de conductivité, leur hauteur (environ 3 à 5 mm) est mesurée au cathétomètre avec une incertitude de $\pm 0,05 \text{ mm}$.

Mesures: La cellule est étalonnée, pour différentes distances entre électrodes, à l'aide de solutions de chlorure de potassium N/100 et N/10, préparées selon JONES et PRENDERGAST (74). Sa constante varie linéairement avec la distance inter-électrodes.

On monte la pastille dans la cellule en manipulant à l'intérieur d'une boîte à gants sèche, puis, après avoir adapté la cellule à l'appareil de mesure, on purge à l'argon sec qui assure alors l'inertie de l'atmosphère.

Avant toute mesure, afin d'atteindre le plus rapidement possible l'équilibre thermodynamique, on élève la température de la pastille jusqu'à une valeur proche du point de fusion ou de décomposition du composé étudié. Ce premier équilibre une fois atteint, on abaisse ensuite la température, par paliers successifs, etc... les mesures sont donc effectuées à température décroissante. On verra, au cours de l'étude expérimentale, que cette méthode est la meilleure que l'on pouvait employer.

3. Résultats expérimentaux

Résultats d'ensemble. La figure 25 donne les résultats les plus caractéristiques. Ils seront discutés en détail plus loin.

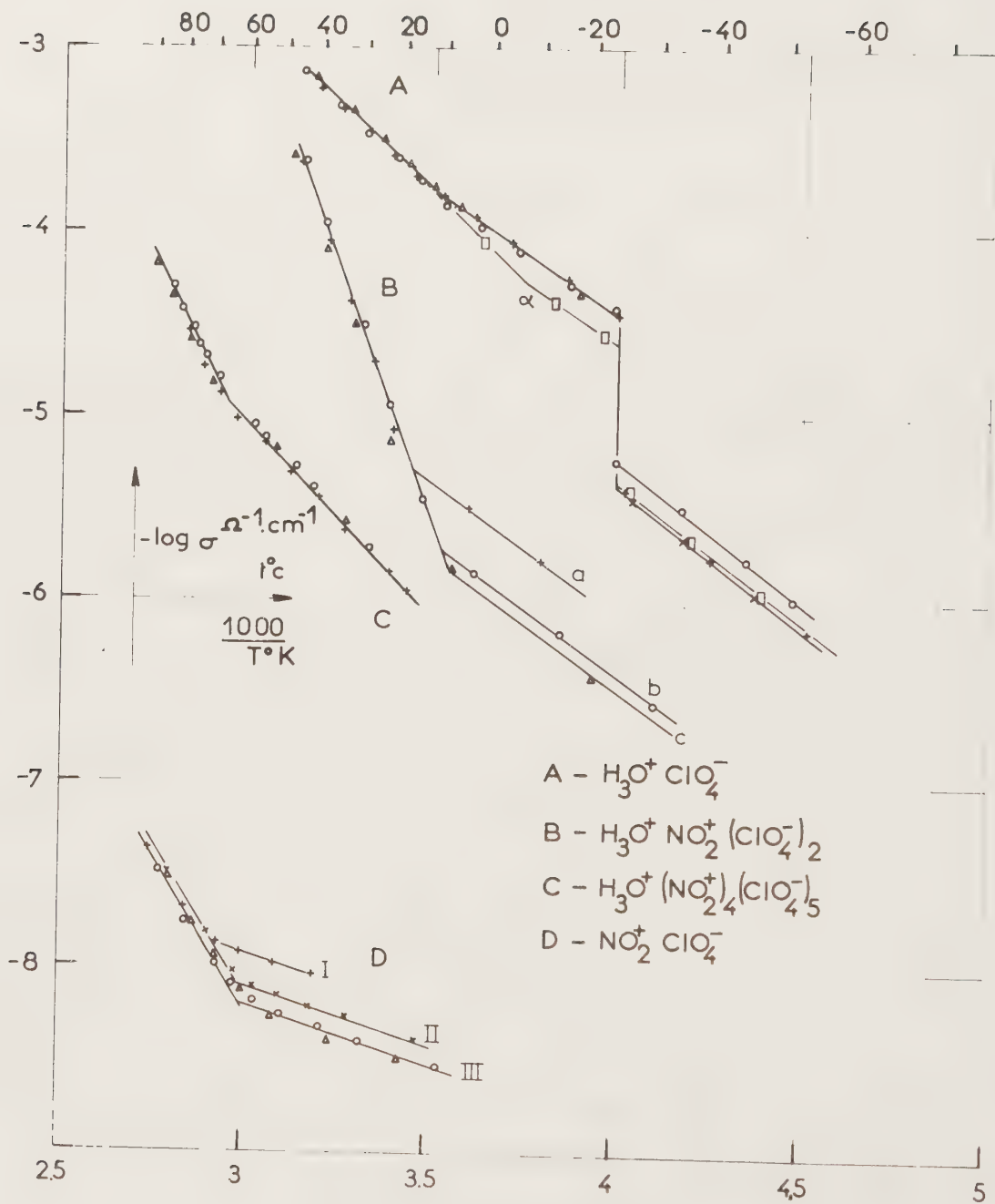


Fig. 25

On constate que les conductivités spécifiques observées sont beaucoup plus importantes pour le perchlorate d'oxonium et ses deux sels doubles que pour la plupart des sels, mais, par ailleurs elles obéissent très bien aux lois classiques que l'on attend, soit de sels ioniques, soit de semi-conducteurs, on écrit:

$$\sigma = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad \text{ou} \quad \sigma = A_1 \exp \left(-\frac{E_1}{RT} \right) + A_2 \exp \left(-\frac{E_2}{RT} \right)$$

On constate que, pour chaque composé, si "aux basses températures" les conductivités dépendent de facteurs divers à définir, "aux hautes températures" elles sont remarquablement identiques. De plus, les énergies d'activation sont reproductibles pour des conditions différentes de préparation.

Le tableau III.2 rassemble les énergies d'activation et les facteurs A, sans chercher à les identifier.

Tableau III.2

Energies d'activation et facteurs A des composés étudiés

Composés	E*	A**	E*	A**	E*	A**
$\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$	-10 à 48°C		-24 à -10°C		-55 à -24°C	
	8,5	$4,9 \cdot 10^2$	5,6	3,2	6,8	4,8
$\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_2^-(\text{ClO}_4^-)_2$	~ 10 à 50°C		-30 à ~ 10°C			
	25,6	$8,1 \cdot 10^{13}$	6,9	$4,5 \cdot 10^{-1}$		
$\text{H}_3\text{O}^+(\text{NO}_2^-)_4(\text{ClO}_4^-)_5$	65 à 90°C		10 à 63°C			
	15,2	$8,5 \cdot 10^4$	9,5	12,8		
$\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$	~ 60 à 90°C		0 à ~ 60°C			
	13,2	3,1	3,1	$7,2 \cdot 10^{-7}$		

E* = Kcal.mole⁻¹, A** = n⁻¹.cm⁻¹

3.a - Etude du perchlorate d'oxonium

Elle porte, et sur les conditions expérimentales et sur les mesures à l'équilibre.

On rappelle dès maintenant que le perchlorate d'oxonium subit une transformation à - 24°C.

Etude des conditions expérimentales : Des expériences préliminaires ont montré que si on prépare une pastille à température ambiante, sa conductivité ne se stabilise que très lentement (plusieurs jours) ; on n'obtient alors, en fonction du temps, qu'un pseudo-palier. Pour une pastille préparée dans ces conditions, puis refroidie, les conductivités à température croissante donnent des points assez dispersés. De plus, à température croissante, la courbe obtenue est différente. On obtient un pseudo-cycle (fig.26) d'hystérésis au voisinage de la tem-

pérature de transformation.

Ceci a déjà été signalé par BROWN et Mc LAREN (56) pour le nitrate d'ammonium. En fait dans ces premières mesures l'équilibre thermodynamique n'a jamais été atteint.

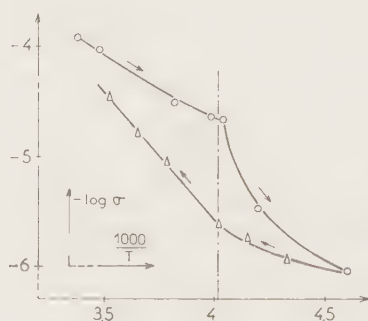


Fig. 26

On peut donc conclure que pour obtenir cet équilibre, garant d'expériences reproductibles, il faut chauffer d'abord à une température voisine du point de fusion (ici 45°C). En trois quarts d'heure environ on atteint une conductivité stable. Les mesures ne sont faites qu'au refroidissement : au fur et à mesure que la température décroît les mises en équilibre sont de plus en plus longues, (alors qu'à température ambiante l'équilibre est atteint en dix minutes, il faut attendre jusqu'à trente minutes vers - 40°C). On a pu de cette façon soigner particulièrement les mesures au point de transformation (- 24°C).

Etude des expériences à l'équilibre : Les résultats sont donnés sur la figure 25. La conductivité **croît** brutalement lorsqu'on passe de la forme monoclinique à la forme orthorhombique. La conductivité de la forme monoclinique est sensible aux conditions de préparation de la pastille, mais son énergie d'activation est conservée.

Pour la forme haute, il y a deux domaines aux températures les plus élevées, toutes les mesures sont confondues alors que plus bas la conductivité est d'autant plus faible que la pression est plus forte (expérience à 3 t.cm⁻² en α).

3.b - Etude du perchlorate(double) de nitryle-oxonium

Trois expériences reproductibles "a", "b" et "c" ont été faites ; pour la première "a" la pastille a été comprimée à 0,5 t.cm⁻², pour les deux autres à

$1,4 \text{ t.cm}^{-2}$, dans tous les cas on élève d'abord la température des pastilles jusqu'au voisinage de 46°C .

Les droites des conductivités montrent qu'à basse température, l'effet de pression est sensible. Il ne l'est plus pour les températures plus élevées.

3.c - Etude du perchlorate(double) de tétranyle-oxonium

Trois expériences ont été faites, elles sont reproductibles. Toutefois, on a eu l'occasion de mesurer les conductivités d'une pastille ayant subi une légère décomposition thermique. La figure (27) permet la comparaison avec une expérience normale; il y a augmentation de la conductivité et diminution des énergies d'activation.

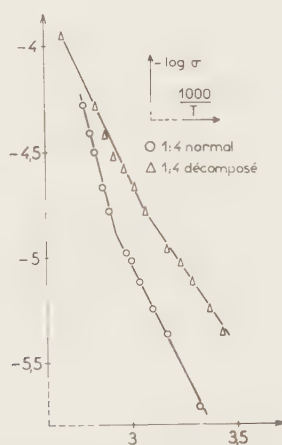


Fig. 27

3.d - Etude du perchlorate de nitrile

Etant donné la granulométrie particulière du perchlorate de nitrile ($\sim 50\mu$) on a fait une étude détaillée de l'effet de la pression.

Expérience I : la pression de pastillage est voisine de $0,5 \text{ t.cm}^{-2}$, le domaine de conduction intrinsèque est alors assez réduit.

Expérience II : la pression de pastillage est de $0,7 \text{ t.cm}^{-2}$, on voit très nettement l'abaissement de conductivité du domaine extrinsèque.

Expérience III : la pression de pastillage est de $1,4 \text{ t.cm}^{-2}$, pression adoptée pour ce travail.

On peut en tirer les conclusions suivantes : il y a d'une part conservation des énergies d'activation des domaines de conductivité intrinsèque et extrinsèque, et d'autre part une diminution de la pression de pastillage augmente

la conductivité intergranulaire comme l'ont signalé BENARD et LAURENT (69).

4 - Premier essai d'interprétation

Conductivité intrinsèque et extrinsèque : La croissance de la conductivité avec la température fait évidemment des quatre composés considérés soit des conducteurs ioniques, soit des semi-conducteurs électroniques. Il y a d'ailleurs, peu de doute sur leur appartenance à la première des deux catégories, ce qui sera vérifié plus loin. Dans les deux cas, on est amené à distinguer deux domaines de conduction ; l'un de conduction intrinsèque à température élevée, l'autre de conduction extrinsèque sensible aux effets structuraux et aux impuretés.

L'influence de la pression est considérable, ce qui met en évidence que les conductivités sont du type extrinsèque à basse température.

Il est alors convenable de considérer que toutes les conductivités aux températures supérieures, sont du type intrinsèque.

Position exceptionnelle des sels d'oxonium parmi les autres conducteurs : Le tableau III.3 donne les conductivités spécifiques à 25°C de sels caractéristiques.

Tableau III.3

Conductivités spécifiques à 25°C de sels caractéristiques en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Sels d'oxonium	Sels protoniques	Autres sels
$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$ $3,4 \cdot 10^{-4}$ $\text{H}_3\text{O}^+ \text{NO}_2^+ (\text{ClO}_4^-)_2$ $1,8 \cdot 10^{-5}$ $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{NO}_2^+)_4 (\text{ClO}_4^-)_5$ $1,7 \cdot 10^{-7}$	NH_4Cl^* 10^{-10} NH_4NO_3 $\sim 10^{-7}$ NH_4ClO_4 $<< 10^{-11}$ KHSO_4 $\sim 2 \cdot 10^{-10}$ KHF_2 $\sim 10^{-9}$	$\text{NO}_2^+ \text{ClO}_4^-$ $6,3 \cdot 10^{-10}$ KCl $<< 10^{-12}$ MN_3 $\sim 10^{-14}$
Glacé ** $\sim 10^{-9}$		

* à 100°C

** à - 10°C

Il est évident qu'en règle générale les sels protoniques sont plus conducteurs que les sels normaux mais les sels d'oxonium le sont considérablement plus et la conductivité du perchlorate d'oxonium est celle d'un semi-conducteur.

Si on se rend compte que dans la série des sels de nitryle et d'oxonium la conductivité décroît très vite avec la concentration en ion H_3O^+ par unité de volume et qu'il y a un rapport voisin de 250 lorsqu'on passe du sel le moins riche en H_3O^+ au perchlorate de nitryle, on est conduit à dire que la conductivité

de ces sels est presque entièrement liée à la présence de l'ion H_3O^+ .

Si on compare maintenant les sels d'oxonium aux sels d'ammonium et aux autres sels protoniques, on est obligé de reconnaître que l'ion oxonium joue un rôle particulier même parmi les porteurs de proton. Cette position particulière se retrouve dans les énergies d'activation.

Transformation du perchlorate d'oxonium : Le changement de conductivité à -24°C dans le rapport 1 à 100 lorsqu'on passe de la forme (O) à la forme (M), est très significatif. En effet, il y a une différence très nette entre la structure de la forme (O) étudiée par TRUTER, CRUICKSHANK et JEFFREY (5) et celle de la forme (M) étudiée par NORDMAN (75). Dans la première, les hydrogènes de l'ion H_3O^+ ne sont pas localisables du fait de la rotation de l'ion H_3O^+ , alors qu'ils le sont dans la seconde ; et participent à des liaisons hydrogène entre H_3O^+ et 3 ions ClO_4^- . La liberté de l'ion H_3O^+ est beaucoup plus grande dans la premier cas. Donc c'est lui qui est responsable de la conduction.

Energies d'activation : Le tableau III.4 donne les énergies d'activation des quatre sels étudiés et celles de composés classiques.

Tableau III.4

Energies d'activation des composés étudiés			Energies d'activation intrinsèque de composés classiques						
Composés	E°		Composés	E°	Composés	E°		Composés	E°
	Intr.	Extr.				Intr.	Intr.		
$\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ (O) (M)	0,5	5,6	NH_4Cl	26,8	LiCl	32		KN_3	30,1
		6,8	NH_4NO_3	15,7	NaCl	42		CaH_6	5,3
$\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_2^-(\text{ClO}_4^-)_2$	25,6	6,9	NH_4ClO_4	32	KCl	45		SrH_6	5,1
$\text{H}_3\text{O}^+(\text{NO}_2^+)_4(\text{ClO}_4^-)_5$	15,2	9,5	KHSO_4	15,3	LiN_3	19,1		Glace	0
NO_2ClO_4	13,2	3,1	KHF_2	21,7					

E = Energie d'activation en Kcal.mole⁻¹

Les énergies d'activation du perchlorate d'oxonium sont faibles surtout si on les compare à celles du perchlorate d'ammonium. En effet, à l'exception de celles de nitrures alcalino-terreux et alcalins qui posent un problème particulier (83), ce sont les plus faibles. La comparaison du perchlorate d'oxonium et de la glace est à ce sujet particulièrement frappante. Cependant, le fait que H_3O^+ joue un rôle privilégié n'implique pas qu'il soit l'espèce migrante, celle-ci pouvant tout aussi bien être H^+ ou H_2O .

On a vu dans le chapitre I que SKOROKHODOV et KURBATOV (8) ont pensé avoir isolé en 1967 deux nouveaux composés dans le ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5-\text{Cl}_2\text{O}_7$ auxquels ils attribuaient les compositions $(\text{H}_3\text{OClO}_4)(\text{NO}_2\text{ClO}_4)_3$ et $(\text{NO}_2\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. J'ai déjà montré que ces deux entités n'existaient pas, toutefois à titre de vérification, j'ai étudié les conductivités de deux mélanges ayant ces stoechiométries. On peut faire les remarques suivantes : les mesures sont rendues délicates car il y a *apparition de liquide* bien avant les températures annoncées par les auteurs soviétiques. Par ailleurs, les conductivités sont considérablement plus élevées que celles des composés étudiés plus haut : " $\text{H}_3\text{OClO}_4(\text{NO}_2\text{ClO}_4)_3$ " est 10 fois plus conducteur que $\text{H}_3\text{O}^+(\text{NO}_2^+)_4(\text{ClO}_4^-)_5$, alors qu'entre $(\text{NO}_2\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-)$ le rapport est de 10^5 .

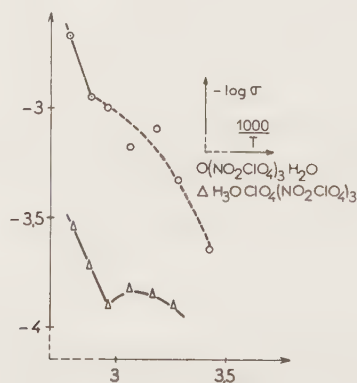


Fig. 28.

Les énergies d'activation à haute température sont de l'ordre de celles trouvées pour $\text{H}_3\text{O}^+(\text{NO}_2^+)_4(\text{ClO}_4^-)_5$ décomposé, par contre la nature aléatoire des résultats aux basses températures est caractéristique de mélanges hétérogènes et non de composés définis.

AUTODIFFUSIVITES DANS LE PERCHLORATE D'OXONIUM

Le rôle très important attribué à l'ion oxonium, ou à ses produits, dans les conductivités des perchlorates considérés, laisse prévoir que le meilleur moyen d'avoir des informations sur les mécanismes de transport est de se référer à des mesures d'autodiffusion. Une application simple de l'équation classique de NERNST-EINSTEIN permet de prévoir, qu'au moins pour le perchlorate d'oxonium, il est possible de faire des mesures de ce type dans un temps tel que les composés étudiés ne subissent pas d'altérations notables.

C'est donc à ce cas particulier que l'on s'est intéressé, en se limitant de plus au *domaine de conduction intrinsèque*. Le problème est de mesurer les autodiffusivités de l'hydrogène et de l'oxygène de l'ion H_3O^+ , ce qui peut se faire par marquage isotopique.

Le présent chapitre comporte d'abord une discussion sur le choix de la méthode employée et sur ses limitations. On présente ensuite les appareillages utilisés, ainsi que les résultats des mesures que l'on discute du point de vue de leur valeur expérimentale.

1 - Choix des méthodes de mesure de diffusion

JOST (67) attire l'attention sur le fait que les méthodes expérimentales de mesure des diffusivités sont liées à l'exploitation rationnelle d'équations unidimensionnelles de diffusion. On sait que l'on choisit des disques à différentes concentrations en particules diffusantes que l'on met en contact par simple pression. La diffusion se fait normalement aux faces. Deux méthodes sont généralement utilisées. La meilleure consiste à établir, au bout d'un temps déterminé, la carte des concentrations en matière diffusante en analysant des couches successives minces d'un disque accepteur, enlevées par abrasion, connaissant la concentration initiale d'un disque donneur. La seconde consiste à juxtaposer au disque donneur, un empilement de disques accepteurs (3 en général) de même épaisseur, ce qui permet d'utiliser les tables de STEFAN-KAWALKI (76). Ces deux méthodes ne sont pas toujours utilisables et il faut choisir entre elles et d'autres, plus adaptées.

Par ailleurs, le fait d'étudier des particules marquées (autodiffusion isotopique) simplifie en général le problème expérimental, mais les difficultés sont différentes suivant que l'on utilise des isotopes radioactifs ou non.

Il y a donc à discuter deux problèmes : celui du choix de la méthode physique de mesure de diffusion, et celui de l'utilisation d'isotopes dans ces mesures.

Le problème des mesures de diffusion proprement dites et leurs interprétations :

Ici, tout comme dans les mesures de conductivités, on se heurte à la difficulté de manipulation des produits étudiés. De toutes façons, il s'agit de disposer de mesures commodess permettant d'obtenir le coefficient D qui apparaît dans la deuxième équation de Fick (unidimensionnelle).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}$$

L'intégration de cette équation avec des conditions aux limites convenables permet d'obtenir une fonction $C(y, t ; D)$ où C est la concentration en moles par ml, y l'épaisseur en cm et t le temps en secondes. On compare cette fonction à la fonction expérimentale pour en déduire D . On traite en général le cas du solide semi-infini pour lequel au temps 0 :

$$\begin{aligned} C &= C_0 & 0 < y < h \\ C &= 0 & y > h \end{aligned}$$

où h est l'épaisseur du disque donneur.

La solution pour h et $2\sqrt{Dt}$ de même ordre de grandeur est alors :

$$\frac{2C}{C_0} = \operatorname{erf} \frac{h+y}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h-y}{2\sqrt{Dt}} \quad (3.a)$$

Elle donne D si l'on connaît C_0 , h et $C(y, t)$, avec les conditions initiales données plus haut. Cette méthode n'est applicable que dans le cas où l'on peut tailler des couches Δy très minces vis à vis de h .

Dans le cas présent, l'expérience a montré que, pour l'instant, l'abrasion des plaquettes était pratiquement impossible à mettre en oeuvre. Il a donc été jugé préférable d'utiliser une *méthode intégrale*, où l'on mesure des quantités totales de matériau actif contenues dans des épaisseurs Δy connues et de l'ordre de grandeur de h .

La méthode la plus commode du point de vue de l'exploitation aurait été alors celle de STEFAN (76), où l'on étudie les teneurs en substance active de couches successives d'épaisseur $h = Cte$ en se référant à une pastille "donneur" d'épaisseur $2h$. En fait, elle est encore difficile à mettre en oeuvre puisqu'il fallait *préparer des pastilles d'épaisseur fixée et constante*.

Il est apparu plus commode de préparer des pastilles d'épaisseurs h' , h'' , ..., de l'ordre de h et de calculer pour D et t donnés, les teneurs des épaisseurs "accepteurs" cumulées h' , $h'+h''$, $h'+h''+h'''$, ... etc.

Résolution d'un problème généralisé de STEFAN-KAWALKI : On a alors noté que les tables de STEFAN-KAWALKI pouvaient être généralisées par l'intégration directe de l'équation (3.a), on pouvait ainsi obtenir directement la solution du problème précédent. Récrivons en effet l'équation

$$C = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erf} \frac{k+x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{k-x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (3.b)$$

(k et x sont utilisés pour distinguer les résultats de ceux des tables de STEFAN-KAWALKI), où k est l'épaisseur d'une pastille donneuse et où x est compté à partir du front non donneur (externe) de cette pastille. Dans ces conditions, l'ensemble accepteur a une épaisseur $e = x - k$.

On démontre sans grande difficulté que :

$$\frac{\bar{C}_e}{C_0} = 1 + \frac{\sqrt{Dt}}{2(x-k)} \left[-2 \operatorname{erf} c \frac{k}{\sqrt{Dt}} + 2 \operatorname{erf} c(0) + 2 \operatorname{erf} c \frac{k+x}{2\sqrt{Dt}} - 2 \operatorname{erf} c \frac{k-x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (3.c)$$

où $\bar{C}_e$ est la concentration moyenne (mesurée) de l'épaisseur "accepteur", $e = x - k$.

Cette expression peut être utilisée avec l'aide des tables de la fonction $2 \operatorname{erf} c(y)$, en y adjoignant des valeurs aisément calculables de $2 \operatorname{erf} c(-u)$ où u est positif car $\frac{k-x}{2\sqrt{Dt}}$ peut être négatif.

Remarque : On retombe sur les résultats des tables de STEFAN-KAWALKI, en écrivant :

$$\text{Teneur} = 10000 \left\{ \frac{x-k}{k} + \frac{\sqrt{Dt}}{2k} \left[\begin{array}{c} \\ \end{array} \right] \right\}$$

et en posant $k = 2h$,

où la teneur est la somme des teneurs (tables) des couches successives h , au-delà de $2h$.

Détermination de la diffusivité : On détermine, à l'aide de (3.c), les diffusivités "intégrales" en fonction de e (épaisseur d'une ou plusieurs pastilles superposées à la pastille donneuse) et on extrapole à épaisseur nulle.

On notera que les diffusivités sont mesurées pour des épaisseurs avec lesquelles on ne travaille généralement pas et que la valeur des résultats *dépend nettement de l'extrapolation* à épaisseur nulle. Ceci est de toute façon plus exact que de prendre la diffusivité mesurée sur une seule épaisseur (première pastille "accepteur"), car cette épaisseur serait de l'ordre de celle de la pastille donneuse. C'est en celà que réside la *limitation* de la méthode.

2 - Choix des conditions de marquage

L'idée fondamentale est que l'ion oxonium, en bloc ou en partie, est responsable de la quasi-totalité de la conductivité ionique du perchlorate d'oxonium. Il s'agit donc de préparer du perchlorate d'oxonium où seul soit marqué l'ion H_3O^+ et il faut marquer, d'une part l'hydrogène et, d'autre part l'oxygène de cet ion. Il s'agit de trouver les atomes marqués les plus commodes à utiliser, les préparations des produits marqués et les méthodes d'analyse.

2.a - Choix des atomes marqués

Pour l'hydrogène, on pouvait choisir entre des eaux marquées au tritium ou au deutérium. On a choisi le tritium du fait de la possibilité d'obtenir de l'eau *tritiée* à $0,5 \text{ mCi ml}^{-1}$ fournie par le C.E.A. et dont on détermine facilement l'activité β . Pour l'oxygène, on a choisi ^{18}O , analysable au spectrographe de masse, sous forme de ($^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$) après électrolyse des solutions aqueuses et compte-tenu du fait que cette électrolyse a un taux de fractionnement de 1,008 d'après DOLE (77), c'est-à-dire tout à fait acceptable. On note que les expériences sur la glace de DENGEL et RIEHL (61) ont été faites avec le tritium, de même que celles de ITAGAKI (62), alors que D et ^{18}O ont été utilisés par KUHN et THURKAUF (60), et ^{18}O seul par KINGERY et ADAMS (63).

2.b - Choix des réactions de marquage

Il a fallu préparer du monohydrate tritié et du monohydrate marqué à l'oxygène ^{18}O .

Monohydrate tritié : la réaction employée est :



Si elle est totale, tout le tritium sera sur le cation ; si elle n'est qu'équilibrée, il y aura aussi apparition de TCLO_4 et il restera T_2O . Mais a priori, il

est certain que cela est peu important puisque la *spectroscopie* de vibration est en faveur d'une réaction complète.

Monohydrate marqué avec ^{18}O : On emploie la réaction :



Pour les mêmes raisons, on peut affirmer qu'elle est totale. On pourrait craindre un échange isotopique de l'oxygène mais HALL et ALEXANDER (78) ont montré que dans l'état solide, l'échange isotopique entre l'oxygène du milieu et celui de l'ion ClO_4^- est nul, cependant que par ailleurs HOERING, ISHIMORI et Mc DONALD (79) signalent pour HClO_4 à 60 % en poids, un échange nul en 63 jours à 100°C.

3 - Méthodes expérimentales

3.a - Préparations des composés marqués

Pour le monohydrate tritié on réalise, en boîte à gants, la réaction stoechiométrique :



à partir d'eau tritiée C.E.A. 0,5 mCi ml^{-1} et d'acide perchlorique absolu. L'homogénéisation est obtenue par fusion.

Pour le monohydrate marqué à ^{18}O on réalise, de même, la réaction :



à partir d'eau enrichie BIORAD-U.S.A. et en utilisant un enrichissement très important (40 % en atomes) qui était nécessaire, comme on le verra plus loin.

3.b - Préparation des pastilles - Réalisation des expériences de diffusion

La préparation des pastilles est identique à celle des pastilles de conductivité, (même granulométrie et pression de pastillage : 1,4 t. cm^{-2}). Elles sont maintenues pendant une heure environ à 45°C avant mise en contact.

Pour une même expérience on prépare une pastille "donneur" marquée et plusieurs pastilles "accepteurs" non marquées ; les épaisseurs des "donneurs" sont comprises entre 2 et 5 mm, celles des "accepteurs" entre 1 et 4 mm, l'épaisseur totale varie de 8 à 11 mm. Les pastilles sont introduites ensuite, en boîte à gants, à l'intérieur de l'appareil de conductivité (Fig. 23) dont les électrodes ne servent plus que de support aux pastilles. On y a toutefois remplacé le tube-

guide en pyrex par un cylindre en téflon, fendu suivant sa génératrice, ce qui permet de mesurer les épaisseurs des pastilles au cathétomètre. Cette fente permet aussi de démonter facilement les pastilles après expérience. Les pastilles ayant été placées les unes sur les autres, l'électrode supérieure et le contre-poids sont mis en place. On travaille encore en atmosphère d'argon immobile. Les expériences durent soit 24 heures, soit 48 heures.

3.c - Analyse des pastilles "accepteurs" après diffusion

Après expérience, les pastilles sont extraites de l'appareil, séparées, pesées à l'abri de l'humidité puis mises en solution sous forme d'acide à 60 % en poids (solution manipulable à l'air).

*Détermination des teneurs en tritium** : L'activité β est mesurée à l'aide d'un détecteur à scintillations "Tricarb" de PACKARD en travaillant à des dilutions où cette activité est convenable. Il est nécessaire d'ajouter de l'alcool méthylique pour éviter une démixtion entre la solution acide et le mélange scintillant. On a ainsi l'activité du donneur et celles de "tranches" d'accepteur.

Détermination des teneurs en ^{18}O : Celle-ci est beaucoup plus complexe et, de ce fait, plus critiquable. La teneur en ^{18}O est obtenue par spectrographie de masse et il n'est pas possible de travailler directement avec la solution comme l'ont montré HEATH et MAJER (80). On électrolyse donc la solution d'acide concentrée et on analyse le gaz anodique. Cette électrolyse est effectuée dans une cellule analogue à celle décrite par NORLING (81) et qui est représentée en A dans la figure 29. Elle permet l'électrolyse de solutions de l'ordre de 1 ml.

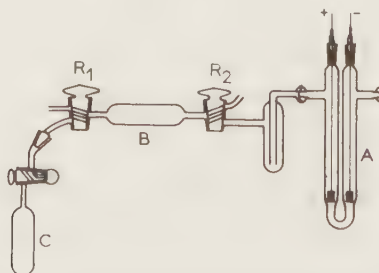


Fig. 29

* Mes remerciements vont à Monsieur le Professeur J. SALVINIEN qui m'a autorisé à utiliser cet appareil et à Monsieur B. BRUN qui, entre autres services, m'a initié à son emploi.

Elle est alimentée par un potentiostat de Tacussel PRT 20. Avant mise sous tension, l'ensemble de l'appareil est purgé à l'hélium. Pendant l'électrolyse, l'oxygène dégagé est séché dans un barboteur à acide sulfurique. Après un temps de purge de (B), de l'ordre de dix minutes, (B) est isolé par (R_1) et (R_2). L'ampoule de prélèvement (C), initialement sous vide et obturée par un robinet à haut vide, est remplie de l'échantillon à analyser. On vérifie que plusieurs prélèvements donnent des rapports isotopiques identiques.

Les échantillons ainsi obtenus ont été analysés à l'Institut de la Catalyse à Lyon* à l'aide d'un spectrographe de masse Atlas CH4. Les résultats sont corrigés de la teneur de l'eau en isotope naturel ^{18}O .

4 - Résultats expérimentaux et conclusions

Les mesures ont été de trois types et les plus incomplètes portent sur l'autodiffusivité de l'oxygène. Il semble cependant qu'elles soient suffisantes pour les conclusions que l'on désirait en tirer.

Autodiffusivité de l'hydrogène à 20°C : Trois expériences ont été faites et donnent une courbe $\log D = f(e)$, où D est la diffusivité "intégrée" définie précédemment, pour l'épaisseur e . La courbe est facile à interpoler, mais son extrapolation à épaisseur nulle, à partir de la première tranche d'épaisseur 1,4 mm, est difficile.

$$D_H^{(20^\circ\text{C})} = (1,45 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Autodiffusivité de l'hydrogène en fonction de la température : Des expériences ont été faites à 17°C (2) et à 31°C (2), mais l'extrapolation est beaucoup plus facile à 31°C.

$$D_H^{(17^\circ\text{C})} = (1,00 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

$$D_H^{(31^\circ\text{C})} = (2,19 \pm 0,05) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

à 25°C une seule expérience avec 2 épaisseurs conduit à :

$$D_H^{(25^\circ\text{C})} = (1,60 \pm 0,3) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

* Je tiens à remercier Messieurs les Professeurs PRETTRE et TEICHNER qui m'ont permis de faire ces mesures à l'Institut de la Catalyse à Lyon.

Ceci conduit, par une interpolation difficile, à une estimation de l'énergie d'activation de diffusion :

$$E_D = (8,3 \pm 3,0) \text{ kcal.mole}^{-1}$$

Autodiffusivité de l'oxygène : Deux expériences à 20°C ont été faites. La seule première pastille accepteur permet une détermination de la teneur en ^{18}O ayant diffusé. En effet, les dilutions nécessaires pour l'obtention de cette teneur ne donnent que l'isotopie naturelle en ^{18}O , pour les tranches suivantes. Ces déterminations, bien que d'une précision beaucoup plus faible que les précédentes, conduisent à un ordre de grandeur caractéristique :

$$1^\circ \text{ exp. } D_{\text{O}}^{(20^\circ\text{C})} = 2,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} ; 2^\circ \text{ exp. } D_{\text{O}}^{(20^\circ\text{C})} = 0,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}.$$

L'hydrogène diffuse donc de 500 à 7000 fois plus vite que l'oxygène

Discussion préliminaire

Ainsi les mesures de diffusion mettent en évidence trois faits caractéristiques en eux-mêmes :

- a) la très grande diffusivité de l'hydrogène,
- b) la diffusivité nettement moins grande mais encore importante de l'oxygène,
- c) la valeur du rapport $D_{\text{H}}/D_{\text{O}}$ effectivement importante.

Ordre de grandeur des diffusivités : La diffusivité du proton est très grande, de l'ordre de celle de Na^+ dans NaCl (69) à 650°C, de celle de Ag^+ dans AgCl à 250°C (69). Ceci est compréhensible si l'on admet que H^+ diffuse seul et si l'on tient compte de sa petite taille.

La diffusivité de O est d'un ordre de grandeur beaucoup plus classique ; elle correspond à celle de Na^+ dans NaCl à 450°C (intrinsèque extrapolée) ou à celle de Ag^+ dans AgCl à 100°C.

Il aurait naturellement été intéressant de mesurer aussi l'autodiffusivité de l'ion perchlorate mais, en fait, il y a peu de chance qu'il intervienne d'une façon notable si l'on se rend compte qu'à 400°C elle est, d'après CABANE (70), voisine de 10^{-22} dans NaClO_4 , celle de Na^+ étant alors de l'ordre de $5 \cdot 10^{-19}$.

De toutes façons, O ne diffuse pas seul ; il est au moins sous la forme H_2O , sinon sous la forme H_3O^+ . La diffusion de H_2O ou de H_3O^+ ne peut, en tous

cas, être responsable de la partie principale de la conductivité du perchlorate d'oxonium *qui est évidemment due, maintenant, au proton.*

Ceci est un point fondamental qui va déterminer la direction de la discussion générale où l'on doit comparer conductivité et diffusion.

On rappelle que l'on a étudié uniquement le domaine *intrinsèque*.

TRANSFERT PROTONIQUE DANS LES SELS D'OXONIUM ESSAI DE SYNTHESE

L'étude comparative des conductivités des quatre sels met en évidence le rôle prépondérant de l'ion H_3O^+ ou de l'un de ses constituants (H_2O ou H^+). Alors que la mesure des autodiffusivités dans le perchlorate d'oxonium montre sans ambiguïté, qu'au moins dans ce cas, le proton est le seul et vrai responsable, ces conclusions qualitatives déjà fondamentales peuvent servir de support à l'élaboration d'une image plus complète des phénomènes de conductivité.

Il est d'abord fondamental de comparer les diffusivités et conductivités pour le perchlorate d'oxonium puis d'en rechercher une image cohérente et enfin de la généraliser.

1. Conductivités et diffusivités dans $H_3O^+ClO_4^-$

Relation de NERNST-EINSTEIN et coefficient de corrélation

La mobilité et la diffusivité de l'ion rapide d'un conducteur ionique sont couplées par la relation de NERNST-EINSTEIN généralisée :

$$\frac{\sigma}{D^+} = \frac{n e^2}{k_B \cdot T} \cdot \frac{1}{f} \quad 3.d$$

où $n = n_a + n_c$ est le nombre total d'ions par unité de volume et f un coefficient de corrélation qui dépend à la fois de la nature du réseau et du mécanisme de transport. Il est important de comparer pour un conducteur ionique la diffusivité mesurée du cation (le plus rapide) avec le rapport (D^+/f) calculé par la relation (3.d). Dans le cas du perchlorate d'oxonium il s'agit de comparer $D(H)_{exp}$ dont on soupçonne qu'il est dû à l'espèce H^+ libre, puisque l'oxygène diffuse beaucoup moins vite, et $(D/f)_{calc.}$ à partir de la conductivité du sel que l'on soupçonne aussi être propre au cation.

La figure 30 résume les résultats obtenus (*)

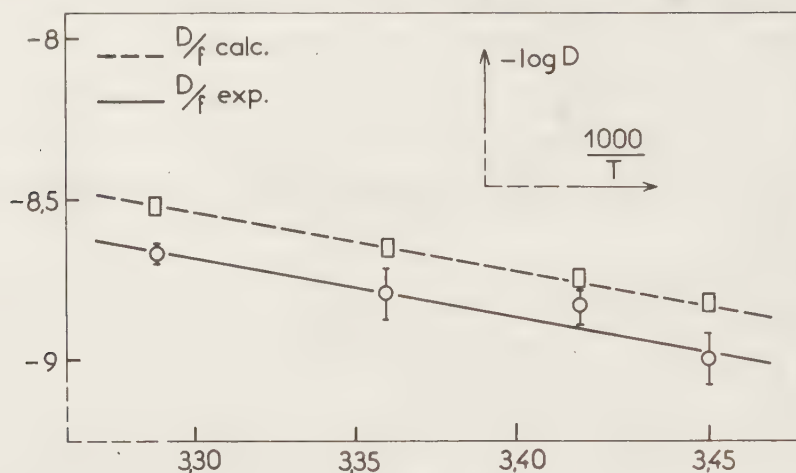


Fig. 30

Il est tout à fait remarquable que la courbe calculée $(D/f) = g(I/T)$ soit pratiquement parallèle à la droite D_{exp} et que ceci conduise à un coefficient de corrélation $\tilde{r} = 0,74$.

Il ne fait plus aucun doute que la conductivité est due presque entièrement au transport protonique, mais, de plus, il apparaît que le coefficient de corrélation expérimental est tout à fait de l'ordre de grandeur (0,73 à 0,78) de celui que l'on rencontre pour des réseaux (c.c) ou compacts lorsqu'on a un mécanisme par lacune, comme l'ont indiqué en particulier ADDA et PHILIBERT (64).

Il s'agit donc de trouver ce mécanisme en se référant d'abord aux images existantes.

2. Mécanismes possibles de la conduction dans le perchlorate d'oxonium

Pour rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux, il faut trouver une théorie qui permette d'expliquer qu'il y a de façon prépondérante transport du proton, que ce transport s'effectue par lacune et que l'énergie d'activation en est faible. Il est intéressant d'abord de comparer les deux images proposées pour les sels d'ammonium d'une part et celle avancée par EIGEN pour la glace d'autre part.

* La densité utilisée $d^{20^\circ\text{C}} = 2,09$ a été mesurée à l'aide d'un dispositif qui sera décrit ultérieurement.

Théorie de HERRINGTON et STAVELEY (55) pour le chlorure d'ammonium : Pour ces auteurs le réseau de chlorure d'ammonium "dont la conductivité est anormalement élevée" contient un nombre non négligeable de molécules NH_3 et HCl adjacentes. On peut de ce fait appliquer partiellement les méthodes développées à propos des défauts de FRENKEL et de SCHOTTKY. Les vacances dans le chlorure d'ammonium pourraient être utilisées pour un mouvement des ions se faisant en trois étapes successives :

- une paire d'ions NH_4^+ , Cl^- adjacente à une vacance se transforme en NH_3 , HCl par transfert du proton,
- ou NH_3 , ou HCl vont occuper la vacance et comme la particule en mouvement est non chargée, l'énergie d'activation du transfert est plus faible que pour un ion,
- le transfert de proton se produit en sens inverse.

Il est clair qu'il y a essentiellement *mobilité de NH_3* . Ce mécanisme est donc à rejeter, au moins pour les sels d'oxonium.

Théorie de Wise (59) pour NH_4ClO_4 : Cet auteur s'appuie sur la diminution d'énergie d'activation de conductivité en présence d'ammoniac. Il considère qu'il y a un mécanisme de GROTHUS. Il y a mouvement d'un proton qui passe d'un ion ammonium du réseau à une molécule d'ammoniac située sur une "vacance" ou une position intersticielle. La molécule neutre NH_3 ainsi formée sur un site du réseau devient un puits pour le proton d'un cation adjacent du réseau. Le transfert est alors considérablement facilité par rapport à celui d'un ion NH_4^+ par défaut de SCHOTTKY ou de FRENKEL. On peut ajouter qu'il est aussi considérablement plus facile que celui de STAVELEY. WISE apporte d'ailleurs d'autres arguments justificatifs mais l'essentiel est que dans ce cas il y a bien transfert du proton.

Le mécanisme de conduction de EIGEN dans la glace ()*. EIGEN a proposé deux mécanismes de conduction protonique dans la glace dont le plus simple peut être résumé ici.

Le proton est présent sous deux formes : lié aux molécules d'eau ou très mobile sous la forme d'excès protonique (H_3O^+) ou de défauts protoniques (OH^-). Le cristal, (solvant), au voisinage de ces ions du "solvant" est pratiquement non distordu car la vitesse des sauts protoniques est trop élevée pour que l'on conçoive une orientation des molécules d'eau telle que l'on puisse parler de "couche d'hydratation des ions". Les interactions ion-solvant et ion-ion sont déterminées par une constante diélectrique effective, très inférieure, à la constante statique, qui conduit, à une concentration en H_3O^+ et OH^- plus faible dans

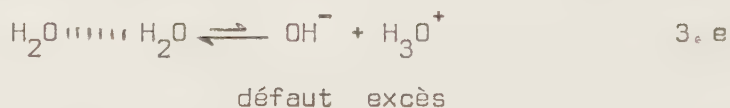
* voir aussi JACCARD (82) et KAHANE (84)

la glace que dans l'eau. La mobilité du proton se traduit par des sauts protoniques, rapides, à l'intérieur du réseau des liaisons hydrogène. A la différence de ce qui se passe dans l'eau, le proton peut sauter sans contrainte le long de toute une série de liaisons hydrogène. Une chaîne de liaisons hydrogène où est passé un proton est désorientée, elle doit se réorienter avant qu'un autre proton puisse transiter : EIGEN explique que la mobilité de H^+ dans la glace est une mesure de la vitesse des sauts protoniques.

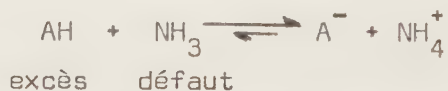
On va voir que ce mécanisme est finalement assez comparable à celui de WISE et que tous deux peuvent servir comme modèle de la conduction dans le perchlorate d'oxonium.

Modèle pour la conduction dans le perchlorate d'oxonium :

Dans le cas précédent, le réseau est formé de molécules d'eau toutes liées par des liaisons hydrogène mais il y a des "excès protoniques" et des "défauts protoniques". On peut écrire :

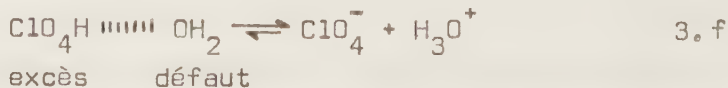


Dans les modèles de STAVELEY et de WISE on a :



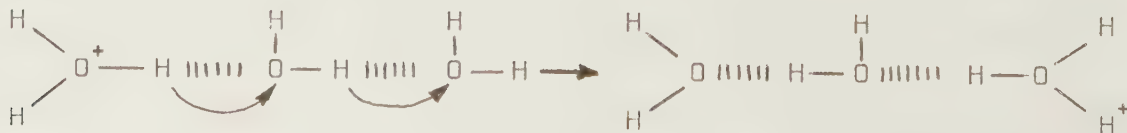
mais la présence de lacunes dans le réseau n'est pas indispensable pour le second.

Il n'est pas impossible pour le perchlorate d'oxonium de prévoir un mécanisme de WISE que l'on pourrait écrire :

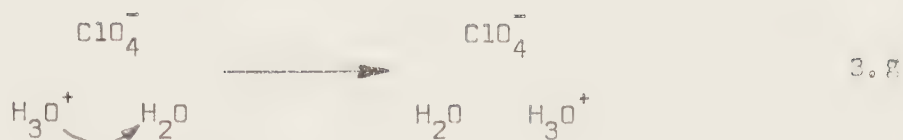


d'autant plus que la liaison hydrogène est ici beaucoup plus facile à concevoir que dans les sels d'ammonium. Dans ce cas, c'est la formation de la liaison hydrogène qui est le fait caractérisant le transfert alors que dans la glace c'est sa rupture.

Au lieu de



on doit écrire :

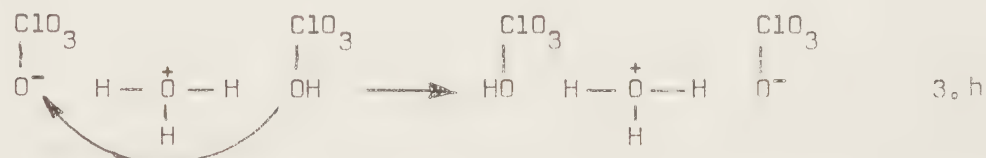


ce qui est un mécanisme très voisin du mécanisme 3.e.

Au lieu de

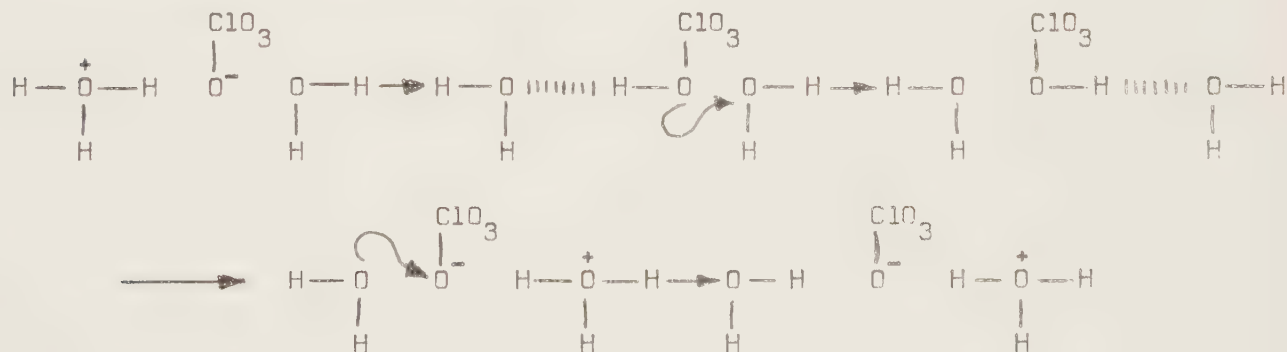


on doit écrire :



Il faut naturellement décomposer 3.g et 3.h pour savoir s'ils sont acceptables pour la structure connue du perchlorate d'oxonium.

3.g peut se décomposer comme suit :



3.h se décompose d'une façon analogue mais avec 3 retournements.

Il y a formation à titre transitoire de liaisons hydrogène qui permettent le passage du proton de H_3O^+ à ClO_4^- et inversement. Elles permettent aussi les rotations de H_2O d'une part, et du groupement OH de $\text{ClO}_3\text{-OH}$ (autour de Cl-O) d'autre part.

Dans la réalité, ce type de mécanisme est tout à fait acceptable avec la structure du perchlorate d'oxonium. La figure 31 représente l'environnement en oxygène des oxygènes de l'ion oxonium d'une file parallèle à l'axe b, (010) tel que l'ont établi LEE et CARPENTER (46).

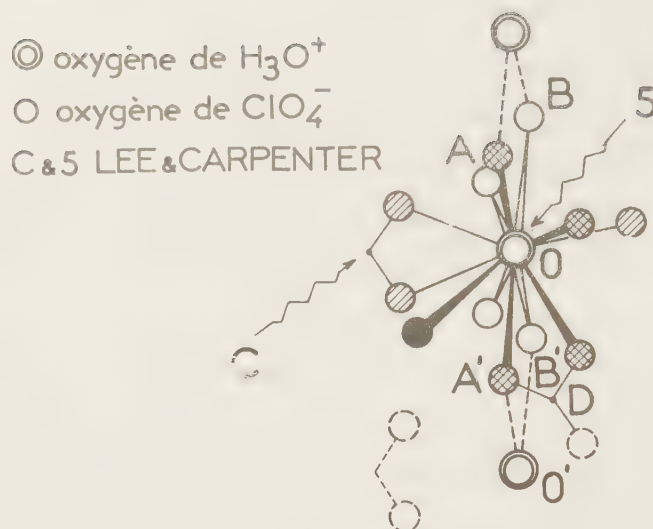


Fig. 31

Lorsqu'on se réfère à la figure 1 de leur mémoire, on remarque qu'elle est obtenue en regardant le réseau perpendiculairement au plan vertical passant par les atomes 5 et C. Il y a donc des files d'ions H_3O^+ entourées de files d'ions ClO_4^- ; les protons circulent le long des premières. On constate que les atomes d'oxygène tels que A et A', B et B' de groupements ClO_4^- peuvent servir de relais à des atomes d'hydrogène en transit, que les ions H_3O^+ peuvent choisir entre de très nombreuses positions et qu'en particulier, un hydrogène compris entre O et A peut passer par rotation dans une position où il est compris entre O et A', etc.. Un ion H_3O^+ peut donc transférer un hydrogène d'un groupe ClO_4^- à un autre groupe ClO_4^- . Le groupe ClO_4^- (D par exemple) devient intermédiairement une molécule HClO_4 , dont l'hydrogène peut tourner autour de l'axe OA' pour être amené entre A' et O'. On notera qu'il y a aussi des files favorables dans d'autres directions.

Quoiqu'il soit prématuré de tenter une évaluation des énergies mises en jeu, il y a des chances pour que ce mécanisme intervienne avec une énergie peu différente de celle qui est liée au mécanisme de transfert du proton dans la glace. D'ailleurs, les énergies d'activation de ces deux processus de conduction sont très voisines et beaucoup plus faibles que celles de la plupart des autres processus.

3. Conductivités intrinsèques dans les sels doubles

Les énergies d'activation dans les deux sels doubles (tableau VI) sont encore de façon typique dues (voir tableau VII) à la présence du proton. On peut donc, a priori, penser à des mécanismes de WISE (ou du perchlorate d'oxonium), mais il faut à ce moment concevoir qu'il y a encore des séries de files d'ions H_3O^+ , ce que l'on ne saura qu'après avoir déterminé les structures complexes de ces cristaux. Dans le cas contraire, il faudrait envisager une migration à longue distance des protons. Par ailleurs, on constate que l'énergie d'activation dans le composé 1:4 est plus faible que dans le composé 1:1. Il faut alors supposer que les files sont plus étirées dans 1:1 que dans 1:4. Il est probable en tous cas que 1:4 (rhomboédrique) est d'une organisation moins déformée que 1:1 (monoclinique). Les spectres de rotation et de libration de ces composés seraient aussi intéressants à connaître car une autre cause de la diminution de conductivité (voir perchlorate d'oxonium forme basse étudié par NORDMAN(75)) peut être le blocage de H_3O^+ qui tourne presque librement dans la forme haute. Aussi, à défaut de donner des solutions, on entrevoit les méthodes qui permettront d'y arriver.

On notera enfin la faible énergie d'activation du perchlorate de nitryle, qu'il faudra étudier en parallèle avec la conductivité du nitrate de nitryle qui présente certainement une anomalie.

CONCLUSIONS

I

L'étude, à 0°C, 25°C et partiellement à 50°C, des équilibres liquide-solide dans le ternaire $\text{Cl}_2\text{O}_7\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, a permis de mettre en évidence deux composés définis qui se forment sur le binaire $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ - $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$, par association d'une part d'une mole de perchlorate d'oxonium et d'une mole de perchlorate de nitryle et d'autre part d'une mole de perchlorate d'oxonium pour quatre moles de perchlorate de nitryle.

L'existence du premier avait été annoncée par HANTZSCH et réfutée par GODDARD et coll.. La stoechiométrie du deuxième est différente de celle avancée par SKOROKODOV et coll.. Par une méthode inédite d'étude de l'intensité relative de deux raies caractéristiques des diagrammes de poudre de mélanges de perchlorate d'oxonium et de perchlorate de nitryle, on confirme les résultats de l'analyse thermique.

II

La nature ionique de ces nouveaux sels qui sont les premiers sels doubles de l'ion oxonium, a été mise en évidence par spectroscopie de vibration. On a pu, par ailleurs, étudier les perturbations amenées sur les bandes de vibration par l'influence du champ cristallin.

III

Les mesures de conductivité des différents sels d'oxonium isolés, mettent en évidence le rôle prépondérant de l'espèce cationique H_3O^+ . Une étude d'autodiffusivité montre que, dans cette espèce, seul le proton est mobile. On a proposé un modèle de conduction par sauts du proton assez proche de celui avancé par EIGEN pour la glace.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] GORDON et SPINKS, Can. J. Res., t. B 18, 1940, p. 358.
- [2] GODDARD, HUGHES et INGOLD, J. Chem. Soc., 1950, p. 2559.
- [3] MILLEN, J. Chem. Soc., 1950, p. 2606.
- [4] COX, JEFFREY et TRUTER, Nature, t. 162, 1948, p. 259.
- [5] TRUTER, CRUICKSHANK et JEFFREY, Acta Cryst., t. 13, 1960, p. 855.
- [6] HANTZSCH, Ber., t. 58, 1925, p. 944.
- [7] HANTZSCH et BERGER, Ber., t. 61, 1928, p. 1328.
- [8] SKOROKHODOV et KURBATOV, Zhur. Neorg. Khim., t. 9, 1967, p. 1711.
- [9] ROSOLOVSKI, BABAEVA, MARKOVA, PROKHOROV et SHIROKOVA, Dok. Akad. Nauk. SSSR, t. 176 (2), 1967, p. 3.
- [10] A. POTIER, Thèse, Toulouse, 1954.
- [11] G. MASCHERPA, Thèse, Montpellier, 1965.
- [12] PAVIA, Thèse, Montpellier, 1968.
- [13] HACKSPILL et BESSON, Bull. Soc. Chim., t. 16 (5), 1949, p. 479.
- [14] GOLD, HUGHES, INGOLD et WILLIAMS, J. Chem. Soc., 1950, p. 2465.
- [15] LEITHE, Anal. Chem., t. 20, 1948, p. 1082.
- [16] CARBONNEL, C.R. Acad. Sci., t. 254, 1962, p. 468.
- [17] A. POTIER, J. POTIER et ROUSSELET, C.R. Acad. Sci., t. 261, 1965, p. 4115.
- [18] ROUSSELET et A. POTIER, Communication personnelle.
- [19] TUTTLE et COOK, J. Am. Ceram. Soc., t. 32 (9), 1949, p. 279.
- [20] VOUILLON, Thèse, Lyon, 1967.
- [21] ROUSSELET, C.R. Acad. Sci., t. 261, 1965, p. 5121.
- [22] ROUSSELET, Communication personnelle.
- [23] KLUG et ALEXANDER, Anal. Chem., t. 20, 1948, p. 886.
- [24] ROUSSELET, Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, p. 2744.
- [25] ROUSSELET, Bull. Soc. Chim. Fr., 1965, p. 573.
- [26] SCHREINEMAKERS, Z. phys. Chem., t. 11, 1878, p. 76.
- [27] LEMAITRE, Moniteur Scientifique, t. 18, 1904, p. 253.
- [28] VITSE, C.R. Acad. Sci., t. 265 C, 1967, p. 634.
- [29] HALFORD, J. Chem. Phys., t. 14, 1946, p. 8.
J. Chem. Phys., t. 17, 1949, p. 607.
- [30] SOULEN et SCHWARTZ, J. Phys. Chem., t. 66, 1962, p. 2066.
- [31] NEBGEN, Mc ELROY et KLODOVSKI, Inorg. Chem., t. 4, 1965, p. 1796.
- [32] MULLHAUPT, Ph. D. Thesis, Brown University, 1958.
- [33] GIGUERE et SAVOIE, J. Chem. Phys., t. 41, 1964, p. 2698.
- [34] TAYLOR et VIDALE, J. Am. Chem. Soc., t. 78, 1956, p. 5999.
- [35] HEZEL et ROSS, Spectrochimica Acta, t. 22, 1966, p. 1949.
- [36] COHN, J. Chem. Soc., 1952, p. 4282.
- [37] FERRISO et HORNIG, J. Chem. Phys., t. 23, 1955, p. 1464.
- [38] MULLHAUPT et HORNIG, J. Chem. Phys., t. 24, 1956, p. 169.
- [39] Communication interne au laboratoire
- [40] Communication interne au laboratoire
- [41] Communication interne au laboratoire
- [42] HISATSUNE, DELVIN et WADA, Spectrochimica Acta, t. 18, 1962, p. 1641 et 2162.
- [43] CHEDIN, Thèse, Paris, 1937.
- [44] MARCUS et FRESCO, J. Chem., Soc., t. 27, 1957, p. 564.
- [45] GIGUERE et SAVOIE, Can. J. Chem., t. 40, 1962, p. 495

- (46) LEE et CARPENTER, J. Phys. Chem., t.63, 1959, p.279.
- (47) COUTURE, J. Chem. Phys., t.15, 1947, p.153.
- (48) EIGEN et De MAEYER, The structure of electrolytic solutions, Wiley Ed.1959.
- (49) MEIBOOM, J. Chem. Phys., t.34, 1961, p.375.
- (50) KAKIUCHI, KOMATSU et KYOYA, J. Phys. Soc. Jap., t.6, 1951, p.321.
- (51) POLLOCK et UBBELHODE, Trans. Farad. Soc., t.52, 1956, p.1112.
- (52) UBBELHODE et ROGERS, Trans. Farad. Soc., t.46, 1950, p.1051.
- (53) DAVIS ET WESTRUM, J. Am. Chem. Soc., t.65, 1961, p.338.
- (54) POLLOCK et SHARAN, J. Chem. Phys., t.47, 1967, p.4064.
- (55) HERRINGTON et STAVELEY, J. Phys. Chem. Solids, t.25, 1964, p.921.
- (56) BROWN et Mc LAREN, Proc. Roy. Soc., t.266, 1961, p.329.
- (57) ZIRKIN et FREEMAN, Nature, t.199, 1963, p.1280.
- (58) MAYCOCK, VERNEKER et GORZYNSKI, Solid State Communications, t.5, 1967, p.225.
- (59) WISE, J. Phys. Chem., t.71, 1967, p.2843.
- (60) KUHN et THURKAUF, Helv. Chim. Acta, t.41, 1958, p.938.
- (61) DENGEL et RIEHL, Phys. Kondens. Materie, t.1, 1963, p.191.
- (62) ITAGAKI, J. Phys. Soc. Jap., t.19, 1964, p.1081.
- (63) KINGERY et ADAMS, Basic Research on snow and ice. Air Force Cambridge Research Laboratory, Rept. 1962, p.1080.
- (64) ADDA et PHILIBERT, La diffusion dans les solides, 1966, P.U.F.
- (65) BIRCHENALL, Metallurgical Reviews, t.3, 1958, p.235.
- (66) LINDNER, Z. Naturforsch. t.10, 1955, p.1027.
- (67) JOST, Diffusion in solids, liquids and gases, New-York, Academic Press Inc. 1952.
- (68) LIDIARD, Handbuch der physik, t.30, 1957, p.246.
- (69) BENARD et LAURENT, C.R. t.241, 1955, p.1204.
- (70) CABANE, Thèse Paris, 1962.
- (71) D. MASCHERPA, Thèse 3ème cycle, Montpellier, 1968.
- (72) CORDES, J. Phys. Chem., t.67, 1963, p.1693.
- (73) TEICHNER et ARGHIROPOULOS, J. Catalysis, t.3, 1964, p.477.
- (74) JONES et PRENDERGAST, J. Am. Chem. Soc., t.59, 1937, p.730.
- (75) NORDMAN, Acta Cryst., t.15, 1962, p.18.
- (76) STEFAN, Sitzungsber. Wiener Akad. Wissench. t.79, 1879, p.161.
KAWALKI, Wied. Ann. t.52, 1894, p.166.
- (77) DOLE, J. Chem. Phys. t.4, 1936, p.268.
- (78) HALL et ALEXANDER, J. Am. Chem. Soc., t.62, 1940, p.3455.
- (79) HOERING, ISHIMORI et Mc DONALD, J. Am. Chem. Soc., t.80, 1958, p.3876.
- (80) HEATH et MAJER, Trans. Farad. Soc., t. 60, 1964, p.1783.
- (81) NORLING, Physik Z, t.36, 1935, p.711.
- (82) JACCARD, Ann. N.Y. Acad. Sci., t.125, 1965, p.390.
- (83) JACOBS et TOMPKINS, J. Chem. Phys., 43, 1955, p.1445.
- (84) KAHANE, Thèse Paris, 1962.

ERRATA

- page 1 : au lieu de $2 O_3$ lire $\frac{4}{3} O_3$.
- page 26 : ligne 11, au lieu de tétranyle lire tétranitryle.
- page 30 : dans le tableau, au lieu de 4.3.3 lire 4.3.2
- page 39 : Tableau II-5 lire $v_1 + v_3$.
- page 41 : Tableau II-6, dans la colonne H_3O^+ , il faut inverser v_1 et v_3 .
- page 59 : § 3c, au lieu de tétranyle lire tétranitryle
- page 72 : sur la figure 30, il faut considérer $D_{exp.}$ et non $D/f_{exp.}$
- page 77 : au lieu de Tableau VI, lire tableau III-2
au lieu de Tableau VII, lire tableau III-3.

{4{
{4;
{4{
{4{
{5{
{5;
{5;
{5;
{5
{5
{5
{5
{5
{6
{6
{6
{6

{6
{6
{6
{6

{6
{6
{7
{7
{7
{7
{7
{7

{;
{;
{;
{;
{;
{
{
{
{

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

SELS DE NITRYLE

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le

Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

A. CASADEVALL

